

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Jan Hynek

Příprava a vlastnosti nanodestiček hydroxidu zinečnatého a oxidu zinečnatého

Synthesis and properties of zinc hydroxide and zinc oxide nanosheets

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Ing. Kamil Lang, CSc.

Praha 2014

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 20.5.2014

Podpis

Poděkování:

Děkuji tímto vedoucímu diplomové práce Ing. Kamilu Langovi, CSc. a konzultantovi RNDr. Janu Demlovi, Ph.D. za cenné a podnětné rady, pomoc a trpělivý přístup při vypracovávání diplomové práce. Zároveň tímto děkuji Ing. Vítovi Kalouskovi, Ph.D. a Mgr. Radku Žouželkovi za provedení fotokatalytických experimentů, Ing. Jiřímu Rathouskému, CSc. za měření adsorpčních izoterem, RNDr. Petru Kovářovi, Ph.D. a RNDr. Miroslavu Pospíšilovi, Ph.D. za provedení molekulárně-dynamických simulací, Mgr. Ondřeji Demlovi, Ph.D. za výpočty DFT, Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za tištění vrstev ZnO a RNDr. Petru Bezdičkovi, Dr. za měření práškové rentgenové difrakce.

Abstrakt

Podrobně jsme studovali strukturu vrstevnatého hydroxidu zinečnatého s interkalovaným dodecylsulfátem (LZH-DS). Zjistili jsme, že materiál připravený přímým srážením ve vodě tvoří v organických rozpouštědlech různé fáze lišící se strukturou mezivrstevného prostoru i hydroxidových vrstev. Byly připraveny a studovány tři fáze – „roztažená“ (ex) (původní LZH-DS připravená ve vodě), „stažená“ (s) a „superstažená“ (ss) (připravené třepáním LZH-DS(ex) v methanolu). Při studiu závislosti struktury LZH-DS(ex) na teplotě jsme pozorovali interstratifikaci, což je první pozorovaný případ u vrstevnatých hydroxidů obsahujících anionty s dlouhým alifatickým řetězcem. Výsledky experimentů byly použity pro sestrojení modelů struktur pomocí metod molekulární dynamiky.

Filmy obsahující nanodestičky ZnO byly připraveny pomocí metod dip-coating a inkjet printing na skleněných podložkách. Depozicí vznikly ultratenké, transparentní, orientované povrchy ZnO s exponovanými polárními rovinami {001}. Morfologie filmů závisela na použitém způsobu depozice. Filmy připravené metodou dip-coating byly hladké s minimální porozitou, zatímco filmy připravené metodou inkjet printing byly hrubé a jejich povrch dosahoval cca $100\text{--}160\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Rychlostní konstanty fotokatalytické degradace 4-chlorfenolu filmy s orientovanými nanodestičkami ZnO byly zhruba dvakrát větší než hodnoty konstant změřené na filmech sloupcovité morfologie a filmech připravených metodou sol-gel. Vysoká fotokatalytická aktivita nanodestiček ZnO je vysvětlena přednostní orientací rovin {001} vůči oxidovanému substrátu.

Klíčová slova: vrstevnatý hydroxid zinečnatý, interstratifikace, nanodestičky ZnO, transparentní film, fotokatalýza.

Abstract

The structure of layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate (LZH-DS) anions was studied in detail. LZH-DS was prepared by direct precipitation in water and formed different phases. The following phases of LZH-DS were prepared – “extended” phase (ex) by direct precipitation in water, “shrunk” (s) and “super-shrunk” (ss) phases via treatment of LZH-DS(ex) phase in methanol. The studies of the thermal behavior of LZH-DS(ex) revealed interstratification of intercalated DS anions. It is the first example of interstratification in layered hydroxides that are intercalated with long aliphatic alkyl chain anions. The experimental results were used for molecular dynamic modelling of the structures.

Nanometric thin films were prepared by dip-coating and inkjet printing of ZnO nanosheets on glass plates. The side-by-side alignment of the ZnO nanosheets on the substrate resulted in thin, transparent, oriented ZnO surfaces with the high-energy {001} facets exposed. The method of nanosheet deposition affected the film morphology; the dip-coated films were smooth and nonporous, while the inkjet-printed films were rough and had a surface area in the range of approximately $100\text{--}160\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The first-order rate constants for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on the nanosheet-based films were approximately two times larger than those on nanocolumnar ZnO films or ZnO films prepared by the sol-gel technique. We attribute the high photocatalytic activity of the ZnO nanosheets to the fact that their {001} facets were predominantly exposed to the oxidized substrate.

Keywords: layered zinc hydroxide, interstratification, ZnO nanosheets, transparent film, photocatalysis.

Seznam zkratek

LDH	vrstevnatý podvojný hydroxid
LSH	jednoduchý vrstevnatý hydroxid
LZH	vrstevnatý hydroxid zinečnatý
SAXS	rozptyl rentgenového záření při nízkých úhlech
SANS	rozptyl neutronů při nízkých úhlech
AFM	mikroskopie atomových sil
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
LBL	metoda „layer by layer“
LNiH	vrstevnatý hydroxid nikelnatý
LCoH	vrstevnatý hydroxid kobaltnatý
LZH-DS	vrstevnatý hydroxid zinečnatý interkalovaný dodecylsulfátovým aniontem
CVD	chemické ukládání par
PVD	fyzikální ukládání par
UV	ultrafialové záření
XRD	rentgenová difrakce
TGA/DTA/MS	termogravimetrie a diferenční termální analýza s detekcí uvolňujících se plynů pomocí hmotové spektroskopie
NMR	nukleární magnetická rezonance
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
UV/vis	elektronová spektroskopie ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
GTH	Goedecker-Teter-Hutter
DS	dodecylsulfát
PDF	funkce distribuce atomových párů

Obsah

1. Úvod.....	9
1.1. Vrstevnaté hydroxidy	9
1.2. Interkalace	10
1.3. Delaminace	10
1.4. Oxid zinečnatý.....	12
1.5. Fotokatalytické vlastnosti ZnO.....	14
1.6. Depoziční metody.....	15
1.7. Cíle.....	15
2. Experimentální část	16
2.1. Použité chemikálie:.....	16
2.2. Instrumentální metody	16
2.2.1. Prášková rentgenová difrakce (XRD):	16
2.2.2. Infračervená spektroskopie:	17
2.2.3. Termální analýzy (TGA/DTA/MS):.....	17
2.2.4. Elementární analýza	17
2.2.5. NMR v pevné fázi	17
2.2.6. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	17
2.2.7. Mikroskopie atomových sil (AFM).....	17
2.2.8. Tloušťka filmů.....	17
2.2.9. Absorpční spektra (UV/vis)	17
2.2.10. Porozita a adsorpční vlastnosti	18
2.3. Příprava modifikací LZH-DS	18
2.3.1. Příprava roztažené formy LZH-DS (LZH-DS(ex)).....	18
2.3.2. Příprava stažené formy LZH-DS (LZH-DS(s)):	18
2.3.3. Příprava superstažené formy LZH-DS (LZH-DS(ss)):	18
2.4. Příprava koloidní disperze nanodestiček ZnO	18

2.5.	Příprava katalytických filmů ZnO	19
2.5.1.	Metoda dip-coating:	19
2.5.2.	Metoda inkjet printing:	19
2.5.3.	Metoda sol-gel:	19
2.5.4.	Metoda hydrotermálního růstu:	20
2.6.	Popis fotokatalytických experimentů	20
2.7.	Výpočetní metody	20
3.	Výsledky a diskuse	23
3.1.	Příprava a vlastnosti fází LZH-DS	23
3.1.1.	Příprava a charakterizace	23
3.1.2.	Struktura vrstev hydroxidu zinečnatého	35
3.1.3.	Strukturní uspořádání mezivrstevného prostoru	36
3.2.	Příprava a charakterizace filmů ZnO pro fotokatalytické použití	41
3.2.1.	Příprava filmů	41
3.2.2.	Morfologie filmů	42
3.2.3.	Fotokatalytické vlastnosti filmů ZnO	49
4.	Shrnutí	55
5.	Použitá literatura	56

1. Úvod

1.1. Vrstevnaté hydroxidy

Vrstevnaté hydroxidy jsou látky strukturně odvozené od minerálu brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Struktura je tvořena oktaedricky koordinovanými ionty kovu propojenými můstkovými hydroxidovými ligandy. Ve struktuře brucitu je kladný náboj hořečnatých kationtů plně kompenzován hydroxidovými ligandy takže brucitová vrstva je nenabitá a jednotlivé vrstvy jsou těsně uspořádány. Částečnou záměnou dvojmocného kovu za trojmocný dostaneme strukturu vrstevnatého podvojného hydroxidu (layered double hydroxide – LDH). V důsledku přítomnosti trojmocného kovu vzniká kladný náboj vrstev, který je kompenzován anionty v mezivrstvích. Anionty jsou vázány elektrostatickými silami či vodíkovými vazbami a některé z nich jsou snadno vyměnitelné za jiný anion. V přírodě se vyskytuje minerál hydrotalcit – vrstevnatý podvojný hydroxid s chemickým složením $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ obsahující v mezivrstvích uhličitánové anionty. Obecný vzorec LDH je $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n}$, kde jako M^{II} mohou vystupovat Mg, Zn, Co, Ni atd., M^{III} může být Al, Cr, Fe, Co atd. a A^{n-} je interkalovaný anion.

Méně rozšířenou skupinou vrstevnatých hydroxidů jsou vrstevnaté jednoduché hydroxidy (layered simple hydroxide – LSH). Tyto materiály jsou tvořeny pouze jedním kationtem kovu, který je buď dvojmocný, nebo trojmocný. Do skupiny LSH patří materiály s empirickým vzorcem $\text{M}^{\text{II}}_2(\text{OH})_3[\text{A}^{n-}]_{1/n}$, kde $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$, vrstevnaté hydroxidy lanthanoidů s empirickým vzorcem $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{OH})_5[\text{A}^{n-}]_{1/n}$ a vrstevnatý hydroxid zinečnatý se vzorcem $\text{Zn}_5(\text{OH})_8[\text{A}^{n-}]_{2/n}$. Ve struktuře LSH je kladný náboj vrstev způsoben buď v důsledku vakancí v hydroxidových polohách (vrstevnaté hydroxidy Ni, Cu), nebo částečnou náhradou oktaedrické koordinace kovu za tetraedrickou (vrstevnaté hydroxidy Co, Zn).

Vrstevnaté hydroxidy zinečnaté (layered zinc hydroxide – LZH) jsou látky s obecným vzorcem $\text{Zn}_5(\text{OH})_8[\text{A}^{n-}]_{2/n}$. Kladný náboj hydroxidových vrstev je způsoben náhradou jedné čtvrtiny oktaedricky koordinovaných kationtů dvěma tetraedricky koordinovanými, přičemž tetraedry jsou vysunuty nad a pod rovinu oktaedrů. Ve vrcholu tetraedru je místo hydroxidového aniontu koordinována voda. Tím se vytváří kladný náboj vrstev. Ve struktuře LZH mohou být oktaedricky koordinované kationty Zn^{2+} zčásti nebo úplně nahrazeny jinými kovy.

1.2. Interkalace

Interkalace je proces vedoucí k vmezezení atomů, molekul či iontů mezi vrstvy vrstevnatého materiálu. V případě vrstevnatých hydroxidů se jedná o navázání aniontů mezi kladně nabitě hydroxidové vrstvy. Existují tři nejčastější způsoby interkalace aniontů do vrstevnatých hydroxidů – přímé srážení, iontová výměna a rehydratace. Metoda přímého srážení je založena na postupném přidání zásady k roztoku obsahujícímu kationty schopné tvorby vrstevnatého hydroxidu a požadované anionty. Při iontové výměně se vychází z již připraveného vrstevnatého hydroxidu obsahujícího vyměnitelný anion, který je vyměněn třepáním či mícháním v roztoku obsahujícího nadbytek nového aniontu. Pro LDH je možno použít také metodu rehydratace, která spočívá v kalcinaci LDH na směsný oxid a následné rehydrataci ve vodném roztoku soli obsahující anion, který chceme interkalovat [1].

Do vrstevnatých hydroxidů je možné interkalovat široké spektrum aniontů od jednoduchých anorganických až po funkční organické anionty. Takto mohou vznikat hybridní materiály, které kombinují funkční vlastnosti interkalovaných aniontů se stabilitou a rigiditou struktury vrstevnatého hydroxidu. Tímto způsobem lze připravit hybridní vrstevnaté hydroxidy jako nosiče molekul léčiv [2], polymerní nanokompozitní materiály [3], magnetické materiály [4] nebo kontrastní látky pro magnetickou tomografii [5]. Významnou skupinu tvoří vrstevnaté hydroxidy interkalované porfyrinovými anionty, jež mohou sloužit jako heterogenní katalyzátory, senzory, materiály s magnetickými vlastnostmi nebo jako senzitivizátory singletového kyslíku [6].

V některých případech existuje více možností uspořádání aniontů v mezivrstvě vrstevnatého hydroxidu, za určitých podmínek vznikají struktury s různou mezirovinnou vzdáleností. Například Mg/Al LDH interkalovaný octanovými anionty mění mezirovinnou vzdálenost v závislosti na relativní vlhkosti [7] nebo LZH interkalovaný benzoátovým aniontem byl připraven s mezivrstevnou vzdáleností 1,93 a 1,47 nm [8].

1.3. Delaminace

Podobně jako většina vrstevnatých materiálů mohou i vrstevnaté hydroxidy za určitých podmínek podléhat delaminaci, což je děj, při němž dochází k rozpadu struktury na jednotlivé vrstvy. Delaminací vrstevnatých hydroxidů lze připravit nanočástice destičkovité morfologie o tloušťce několika atomových vrstev a laterální velikosti v řádu desítek až stovek nanometrů. Zatímco u jílových minerálů dochází k samovolné delaminaci ve vodném prostředí, v případě vrstevnatých hydroxidů je proces znesnadněn vysokou nábojovou hustotou vrstev. Pro

studium morfologie částic jsou využívány především metody rozptylu rentgenového záření, nebo neutronů (SAXS a SANS), mikroskopie atomových sil (AFM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

Koloidní disperze delaminovaných vrstevnatých hydroxidů mohou sloužit jako výchozí materiály pro přípravu tenkých orientovaných filmů [9], LBL („layer by layer“) filmů [10] kombinujících kladně nabitě hydroxidové nanodestičky se záporně nabitými molekulami nebo pro přípravu polymerních nanokompozitů [11].

Existují dvě základní metody přípravy nanodestiček vrstevnatých hydroxidů. Méně používaná syntetická metoda (postup „Bottom-up“ – „zespona nahoru“) využívá prostředí reverzních micel jako nanoreaktorů umožňujících při srážení roztoku vznik vrstevnatého hydroxidu přímo v podobě nanodestiček. Hojněji využívaná metoda delaminace (postup „Top-down“ – „shora dolů“) využívá rozpadu struktury vrstevnatého hydroxidu na jednotlivé destičky [12]. Při delaminaci dochází k nahrazení přitažlivých sil v mezivrstvi vodíkovými vazbami a slabými interakcemi s rozpouštědlem.

Delaminace vrstevnatého hydroxidu byla poprvé úspěšně provedena v roce 1999. Prvním vrstevnatým hydroxidem, který se podařilo delaminovat, byl Zn-Al LDH interkalovaný dodecylsulfátovými anionty. K jeho delaminaci se nejlépe hodí vyšší alkoholy, např. *n*-butanol, *n*-pentanol či *n*-hexanol. Suspenze materiálu v těchto rozpouštědlech se již po několika hodinách zahřívání pod zpětným chladičem přeměnily na průsvitné koloidní disperze obsahující nanodestičky s laterální velikostí 140 – 200 nm, stále po dobu několika měsíců. Delaminace vrstevnatých hydroxidů interkalovaných anionty s dlouhým hydrofobním řetězcem neprobíhá ve vodě, methanolu, ethanolu, propanolu či hexanu. Vznikají nestabilní disperze, které již po několika hodinách sedimentují [13]. Univerzálním rozpouštědlem pro delaminace je formamid, který je možné použít na delaminaci vrstevnatých hydroxidů interkalovaných jak organickými, tak i anorganickými anionty [14,15]. Velkým omezením formamidu je jeho závadnost pro zdraví a životní prostředí. Z toho důvodu je snaha nalézt systémy delaminující v méně závadných rozpouštědlech.

Z hlediska ceny, ochrany zdraví a životního prostředí je nejlepším rozpouštědlem pro delaminace voda. Prvním známým systémem schopným delaminace ve vodě byl Mg-Al LDH interkalovaný alkoxidovými anionty, proces byl ovšem úspěšný pouze s materiály připravenými v bezvodém prostředí [16]. Jinými systémy vhodnými pro delaminaci ve vodě jsou vrstevnaté hydroxidy interkalované anionty krátkých karboxylových kyselin, např.

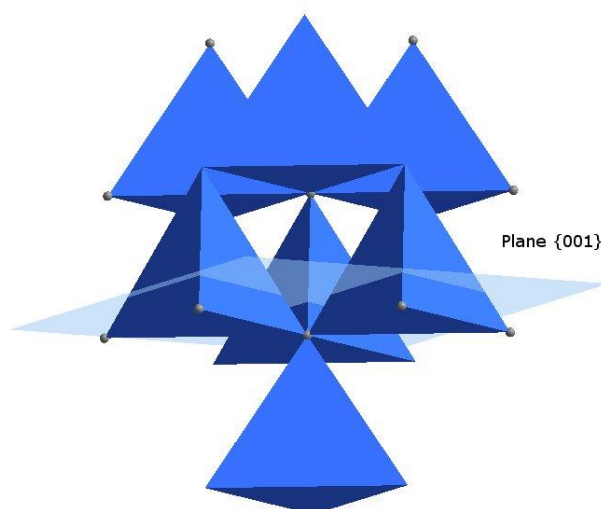
octanem, isothionátem nebo laktátem. Mg-Al LDH interkalovaný laktátem poskytuje ve vodě stabilní koloidní disperze o koncentracích 10 – 20 mg ml⁻¹. Výchozí materiál je jednoduše připravitelný metodou přímého srážení, příprava ani delaminace nevyžadují zvýšenou teplotu a jediným rozpouštědlem používaným v celém procesu je voda, což činí metodu zajímavou i pro možné aplikace [17].

Zatímco metod delaminace LDH již byla popsána celá řada, existuje pouze několik prací popisujících úspěšnou delaminaci jednoduchých vrstevnatých hydroxidů. Jedním z doposud studovaných systémů je vrstevnatý hydroxid nikelnatý (LNiH) interkalovaný dodecylsulfátem, který lze delaminovat ve formamidu [18]. Delaminace LNiH obsahujícího dodecylsulfátový anion v mezivrstvi probíhá taktéž v *n*-butanolu, stejně tak i delaminace analogických vrstevnatých hydroxidů kobaltnatých (LCoH) [19]. Byla vyvinuta taktéž metoda delaminace LNiH interkalovaných laktátovými či dusičnanovými anionty ve vodě [20].

Oproti jiným vrstevnatým hydroxidům je delaminace vrstevnatého hydroxidu zinečnatého náročnější, kvůli své nízké tepelné stabilitě. V naší laboratoři byla vyvinuta metoda, přípravy nanodestiček ZnO, při které je vrstevnatý hydroxid zinečnatý interkalovaný dodecylsulfátem (LZH-DS) nejprve delaminován v butanolu při 60°C. Vzniklé nanodestičky *in situ* přechází na ZnO při zachování velikosti a tvaru (částice o tloušťce 0,6-0,7 nm a laterálním rozměru 10-20 nm) [21].

1.4. Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je polovodič s luminiscenčními a fotokatalytickými vlastnostmi. Vyskytuje se ve dvou krystalografických formách, hexagonální se strukturou wurtzitu a kubické se strukturou sfaleritu. Za normálních podmínek krystalizuje ZnO takřka výhradně v hexagonální podobě. Wurtzitová struktura se skládá ze střídajících se rovin tetraedricky koordinovaných atomů kyslíku a zinku seřazených podél osy *c*. Toto anizotropní uspořádání způsobuje polarizaci některých rovin, např. {001}, zatímco jiné roviny jsou nepolární (např. {101} nebo {100}, Obr. 1) [22]. Morfologie ZnO s velkým povrchem polárních rovin vykazují lepší katalytické [23] a fotokatalytické vlastnosti [24]. Příprava anizotropních nanočástic ZnO s velkým povrchem polárních rovin je znesnadněna přednostním růstem částic, který probíhá ve směru polárních rovin [25].

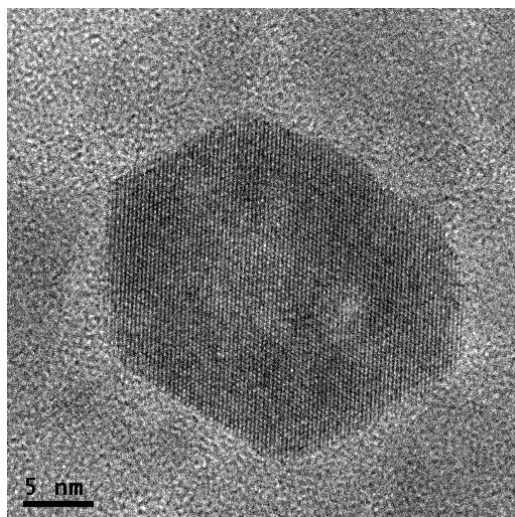


Obrázek 1. Struktura ZnO s vyznačenou rovinou {001}.

Nanočástice ZnO lze rozdělit, podobně jako všechny nanomateriály, na 0-rozměrné – kvantové tečky, jednorozměrné (1D) - nanovlákná a dvourozměrné (2D) - nanodeštičky. Kvantové tečky jsou studovány zejména pro široké uplatnění v optických či biologických aplikacích. Bylo pozorováno, že u částic o průměru menším než cca 10 nm dochází se zmenšující se velikostí k nárůstu energie zakázaného pásu [26].

Široce používaným způsobem přípravy nanočástic ZnO jsou metody založené na růstu částic z plynné fáze, např. chemické či fyzikální ukládání par (CVD, popř. PVD) [27], srážením ZnO z roztoků nebo metodou sol-gel. Pokud je příprava založena na růstu krystalů, dochází k přednostnímu růstu z důvodu minimalizace povrchového napětí. Z tohoto důvodu dochází k zmenšování povrchu polárních rovin. Proto se ZnO často připravuje v přítomnosti templátu, který umožňuje přípravu širokého spektra morfologií [25].

V naší laboratoři byla vyvinuta metoda přípravy nanodeštiček ZnO s velkým povrchem polárních rovin {001} založená na termálním rozkladu vrstevnatého hydroxidu zinečnatého s interkalovaným dodecylsulfátovým aniontem (LZH-DS) v prostředí *n*-butanolu. Při přípravě dochází současně k delaminaci vrstevnatého hydroxidu a následné transformaci na oxid, přičemž výsledný materiál si zachovává morfologii delaminovaného vrstevnatého hydroxidu. Touto metodou vznikají částice o laterální velikosti 15 – 25 nm a tloušťce 0,6 – 0,7 nm (Obr. 2), což odpovídá dvěma až třem tetraedrům ZnO poskládaným na sebe [28].



Obrázek 2. Snímek nanodestičky ZnO pořízený transmisním elektronovým mikroskopem.

1.5. Fotokatalytické vlastnosti ZnO

Fotokatalýza je schopnost některých materiálů katalyzovat při ozáření světlem vhodné vlnové délky redoxní děje. Historie fotokatalýzy sahá až do starověku, neboť již tehdy byl oxid titaničitý používán jako přísada do bílých pigmentů. Již tehdy bylo známo, že v přítomnosti TiO_2 vydrží bílé zbarvení dlouhodobě. Počátkem 20. století se fotoaktivita TiO_2 stala předmětem zájmu vědecké obce [29].

Excitace polovodiče zářením vhodné vlnové délky vede ke vzniku párů elektron – díra. Elektrony ve vodivostním pásu se podílejí na primárních redukčních dějích. Kladné díry ve valenčním pásu jsou též důležité z hlediska reakčního mechanismu, neboť mohou redukovat vodu na hydroxylový radikál, který se jakožto silné oxidační činidlo též podílí na oxidaci substrátu. Využití polovodičů s malou šířkou zakázaného pásu, např. GaAs (1,4 eV), GaP (2,23 eV) nebo Fe_2O_3 (2,3 eV) jako fotokatalyzátorů není možné z důvodu jejich nestability ve vodném prostředí. Praktické využití se tedy zužuje na dva základní materiály – oxid titaničitý a oxid zinečnatý. Oba polovodiče mají šířku zakázaného pásu okolo 3,2 eV, což odpovídá vlnové délce v blízké UV oblasti. Z toho pramení jejich hlavní nevýhoda, kterou je nízká účinnost při ozařování slunečním zářením, kde je UV složka zastoupena omezeně. Výhodami TiO_2 jsou jeho vysoká stabilita a nízká toxicita. Naproti tomu ZnO vykazuje při některých reakcích vyšší kvantový výtěžek, ovšem v kyselém prostředí dochází k jeho rozpouštění [30]. Sakthivel *et al.* porovnal účinnosti fotokatalyzátorů pro rozklad azobarviv. Fotokatalyzátor na bázi ZnO byl při ozařování slunečním světlem účinnější než TiO_2 , což může být způsobeno vyšší absorbancí ve viditelné oblasti a tudíž lepším využitím slunečního spektra [31].

1.6. Depoziční metody

Pro nanášení tenkých filmů z roztoků se nejčastěji používají tři depoziční metody: nejjednodušší je drop-casting, který spočívá v nanášení kapek koloidního roztoku na matrici pomocí pipet nebo mikropipet [32]; spin-coating obnáší rotaci matrice, kdy je koloidní roztok po jejím povrchu rovnoměrně rozprostřen působením odstředivé síly [33]; dip-coating je založen na zanořování matrice do roztoku a následném vynořování konstantní rychlostí [34]. Mezi nanášením jednotlivých vrstev se běžně vrstvy suší, popř. se tepelně zpracovávají.

V posledních letech se stále častěji používá metoda inkjet printing, která pracuje na podobném základě jako běžná inkoustová tiskárna. Drobné kapičky roztoku s nízkou viskozitou jsou rozprašovány pomocí piezoelektrické tiskové hlavy na povrch substrátu, na němž se po uschnutí vytvoří vrstva nanášeného materiálu [35]. Metodu inkjet printing lze použít pro depozici široké škály materiálů, např. uhlíkových nanotrubeček [36], grafenu [37], nanočástic kovů, bílkovin [38], živých buněk [39], polymerních polovodičů [40] nebo částic TiO_2 [41] za vzniku tenkých filmů, dvojrozměrných i trojrozměrných struktur.

1.7. Cíle

Záměrem diplomové práce je provedení podrobného studia struktury vrstevnatého hydroxidu zinečnatého s interkalovaným dodecylsulfátovým aniontem (LZH-DS) a srovnání fotokatalytických vlastností nanodestiček ZnO připravených metodou termálního rozkladu delaminovaného LZH-DS s konvenčními morfologiemi ZnO .

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie:

Hexahydrát dusičnanu sodného $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a hydroxid sodný NaOH (obojí Lachner), dodecylsulfát sodný $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ a 2-ethoxyethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (obojí Sigma-Aldrich), dihydrát octanu zinečnatého $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hexamethylenetetraamin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ a monoethanolamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (vše Lachema). Použita byla rozpouštědla *n*-butanol, methanol (obojí Penta), chloroform (Lachner) a voda deionizovaná reverzní osmózou pomocí přístroje AQUAL 35 s měrnou vodivostí menší než $0,20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Methanol a *n*-butanol byly před použitím sušeny molekulovým sítem 3\AA (Sigma-Aldrich).

2.2. Instrumentální metody

2.2.1. Prášková rentgenová difrakce (XRD):

Měření práškových vzorků bylo provedeno na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném Cu $K\alpha$ rentgenovou lampou (vlnová délka $1,541874 \text{\AA}$, napětí 40 kV, proud 30 mA) v transmisním uspořádání. Záření procházelo skrz $0,02$ rad Sollerovu clonu a $1/8^\circ$ divergenční clonu. Pro detekci difraktovaného záření byl použit rychlý PIXcel lineární pozičně citlivý detektor s protirozptylovou clonou a $0,02$ rad Sollerovou clonou. Měření bylo provedeno v rozmezí 2θ $1^\circ - 85^\circ$ s krokem $0,013^\circ$ a akvizičním časem $97,9$ s na krok.

Teplotní měření bylo provedeno buď na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném Co $K\alpha$ rentgenovou lampou a teplotní komůrkou HTK 16 (vlnová délka $1,790307 \text{\AA}$, napětí 40 kV, proud 30 mA, divergenční clona $1/8^\circ$, Sollerova clona $0,04^\circ$, měřeno v rozmezí 2θ $4^\circ - 40^\circ$ s krokem $0,033^\circ$ a akvizičním časem $59,7$ s na krok) nebo na přístroji Rigaku SmartLab vybaveném Cu $K\alpha$ rentgenovou lampou a teplotní komůrkou TTK 450 (vlnová délka $1,541874 \text{\AA}$, napětí 40 kV, proud 30 mA, divergenční clona $1/16^\circ$, Sollerova clona $5,0^\circ$, měřeno v rozmezí θ $1^\circ - 25^\circ$ s krokem $0,01^\circ$ a akvizičním časem $0,2$ s na krok), obojí v Braggově-Brentanově uspořádání. Měření bylo provedeno v teplotním rozsahu $25 - 100^\circ\text{C}$ po 5°C . Polohy difrakcí získané při měření s použitím Co $K\alpha$ zdroje záření byly přepočítány na vlnovou délku Cu $K\alpha$.

Analýza filmů nanesených na destičky z křemenného skla byla provedena na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném Co $K\alpha$ rentgenovou lampou (vlnová délka $1,790307 \text{\AA}$, napětí 40 kV, proud 30 mA) v Braggově-Brentanově uspořádání. Záření procházelo skrz $1/2^\circ$ divergenční clonu, 1° protirozptylovou clonu a $0,04$ rad Sollerovu clonu. Měření bylo

provedeno v rozsahu 2θ $35^\circ - 45^\circ$ s krokem $0,033^\circ$ a akvizčním časem 2000 s na krok, což odpovídá celkovému akvizčnímu času 95 min. Polohy difrakcí byly přepočítány na vlnovou délku Cu výbojky. Výsledky práškové XRD byly zpracovány pomocí programu HighScore Plus (PANalytical, Almelo, Nizozemí, verze 3.0) s využitím databáze JPCDS PDF-2 [42].

2.2.2. Infračervená spektroskopie:

Měření bylo provedeno na přístroji Nicolet NEXUS 670-FT v tabletě KBr v rozsahu $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

2.2.3. Termální analýzy (TGA/DTA/MS):

TGA/DTA/MS bylo měřeno na přístroji Setaram SETSYS Evolution-16-MS, který je spojený s hmotovým spektrometrem. Měření byla provedena v atmosféře vzduchu nebo argonu (99.999%, Messer) s rychlostí toku 30 ml min^{-1} v teplotním rozsahu $30 - 1050\text{ }^\circ\text{C}$ s krokem $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.2.4. Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena na spalovacím analyzátoru Horiba EMIA-320V2. Byl stanoven obsah C a S.

2.2.5. NMR v pevné fázi

Nukleární magnetická rezonance v pevné fázi byla měřena na přístroji Bruker Avance II 500 MHz (rotory 3,2 mm, frekvence pro měřená jádra ^{13}C 125,7 MHz).

2.2.6. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Mikroskopické snímky filmů ZnO pro katalýzu byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-6510lv.

2.2.7. Mikroskopie atomových sil (AFM)

K mapování povrchu filmů ZnO pro katalýzu byla použita mikroskopie atomových sil měřená na přístroji Bruker Dimension Icon v režimu ScanAsyst s použitím křemíkových hrotů (SNL-10, Bruker).

2.2.8. Tloušťka filmů

Měření tloušťky filmů bylo provedeno na profilometru KLA Tencor Alphastep IQ.

2.2.9. Absorpční spektra (UV/vis)

Elektronová spektra filmů ZnO nanesených na skleněných podložkách byla měřena na přístroji Perkin Elmer Lambda 35 v dvoupaprskovém uspořádání. Měření byla provedena

v rozsahu vlnových délek 200 – 800 nm s krokem 1 nm. Skenovací rychlost byla 400 nm s^{-1} , šířka štěrbin 2 nm. Spektra byla měřena vůči prázdnému podložnímu sklíčku. Pro porovnávání závislosti rychlostních konstant na absorbanci filmů byly použity hodnoty rozdílu absorbancí při 350 nm a 400 nm.

2.2.10. Porozita a adsorpční vlastnosti

Stanovení porozity a adsorpčních vlastností filmů bylo provedeno na základě měření adsorpčních izoterem kryptonu při teplotě varu kapalného dusíku (cca 77 K) přístrojem Micromeritics ASAP 2010. Před měřením byly vzorky evakuovány přes noc při teplotě 150 °C. Procentuální objem pórů byl stanoven na základě znalosti absorbance filmů při 350 nm a jejich tloušťky, neboť absorbance neporézních filmů připravených metodou dip-coating je zhruba 0,004 na 1 nm tloušťky.

2.3. Příprava modifikací LZH-DS

2.3.1. Příprava roztažené formy LZH-DS (LZH-DS(ex)) [21]:

K 20,1 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (67,6 mmol) rozpuštěného ve 200 ml deionizované vody bylo přidáno 3,03 g $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (10,5 mmol). Za stálého míchání bylo k reakční směsi během 4 hodin pomocí dávkovacího čerpadla (KNF Strepdos 03 RC) přidáno 50 ml roztoku NaOH o koncentraci $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ (rychlostí $0,833 \text{ ml min}^{-1}$). Během přidávání roztoku hydroxidu se vyloučila bílá sraženina. Reakční směs byla odstředěna (Hettich Rotina 35) rychlostí 7000 otáček min^{-1} po dobu 4 minut. Supernatant byl dekantován a pevná fáze byla třikrát promyta cca. 50 ml deionizované vody. Produkt byl usušen na vzduchu za laboratorní teploty.

2.3.2. Příprava stažené formy LZH-DS (LZH-DS(s)):

500 mg LZH-DS(ex) bylo suspendováno ve 20 ml MeOH. Suspenze byla třepána po dobu 4 hodin, poté byl produkt odfiltrován a promyt malým množstvím MeOH. Produkt byl usušen na vzduchu za laboratorní teploty.

2.3.3. Příprava superstažené formy LZH-DS (LZH-DS(ss)):

500 mg LZH-DS(ex) bylo suspendováno ve 20 ml MeOH. Suspenze byla třepána po dobu 24 hodin, poté byl produkt odfiltrován a promyt malým množstvím MeOH. Produkt byl usušen na vzduchu za laboratorní teploty.

2.4. Příprava koloidní disperze nanodestiček ZnO [28]

Do 250ml baňky bylo odváženo 2,5 g LZH-DS(ex) (2,19 mmol) a přidáno 125 ml *n*-butanolu. Baňka byla uzavřena zátkou a směs byla za stálého míchání magnetickým míchadlem

zahřívána na olejové lázni na 80 °C po dobu 24 hodin. Poté byla směs centrifugována rychlostí 10000 otáček min⁻¹ po dobu 20 minut. Supernatant byl dekantován a pevná fáze byla dispergována v cca 25 ml *n*-butanolu a opět centrifugována rychlostí 10000 otáček min⁻¹ po dobu 20 minut. Supernatant byl dekantován a pevná fáze byla dispergována v cca 75 ml chloroformu nebo v cca 40 ml *n*-butanolu. Vzniklá koloidní disperze obsahovala ZnO v koncentraci 6,5 mg ml⁻¹ (disperze v CHCl₃) nebo 12,7 mg ml⁻¹ (disperze v *n*-BuOH).

2.5. Příprava katalytických filmů ZnO

2.5.1. Metoda dip-coating:

Filmy byly připraveny depoziční metodou dip-coating (rychlostí 0,5 mm s⁻¹) koloidní disperze nanodestiček ZnO v chloroformu (koncentrace 6,5 mg ml⁻¹) na běžná mikroskopická sklíčka o rozměrech 25 x 75 mm. Sklíčka byla před použitím důkladně omyta kyselinou peroxosírovou, vodou a osušena horkovzdušnou pistolí. Po nanesení každé vrstvy bylo sklíčko omyto vodou. Po skončení nanášení byla všechna sklíčka z jedné strany omyta zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Byl připraven soubor filmů o 1 – 9 vrstvách nanodestiček ZnO.

2.5.2. Metoda inkjet printing:

Příprava tištěných filmů ZnO byla provedena na Fakultě chemické VUT v Brně Ing. Petrem Dzikem, Ph.D. Filmy byly nanесeny na mikroskopická skla pomocí tiskárny DMP-2831 FUJIFILM Dimatix Materials vybavené 16-tryskovou tiskovou hlavou. Pro dosažení dostatečné smáčivosti a přilnavosti nanodestiček ZnO byla sklíčka před použitím omyta v ultrazvukové lázni v 20% roztoku alkalického čisticího činidla Neodisher LM3 při teplotě 60 – 70 °C po dobu 10 minut. Pro přípravu filmů byla použita koloidní disperze nanodestiček ZnO v *n*-BuOH (koncentrace 12,7 mg ml⁻¹). Bezprostředně před tištěním byla disperze 5 minut ultrazvukována pro odstranění bublinek plynů a rozbití větších aglomerátů částic. Následně byla disperze filtrována skrz membránový filtr s velikostí pórů 0,2 μm (Pall Corporation). Tisk byl proveden v následujícím nastavení: průběh křivky Dimatix Model fluid 2, vstupní napětí 16 V, teplota trysky 30 °C, teplota substrátu 40 °C, rozpon trysky 25 μm. Sklíčka byla pokryta filmy ZnO ve tvaru obdélníka o rozměrech 25 x 50 mm a byla usušena na vzduchu přímo v tiskárně.

2.5.3. Metoda sol-gel:

Roztok octanu zinečnatého v 2-ethoxyethanolu o koncentraci 0,5 mol dm⁻³ byl připraven suspendováním zinečnaté soli v rozpouštědle a následným přidáním 1 mol dm⁻³

monoethanolaminu. Suspenze byla zahřáta na teplotu 40 °C pro urychlení rozpouštění. Filmy byly připraveny metodou dip-coating na mikroskopických sklíčkách, která byla před použitím omyta kyselinou peroxosírovou a vodou. Po uschnutí nanesených vrstev byla sklíčka vypálena v peci při teplotě 300 °C po dobu 2 hodin. Sklíčka byla z jedné strany omyta zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou.

2.5.4. Metoda hydrotermálního růstu:

Filmy byly připraveny metodou hydrotermálního růstu na naočkovaném ZnO filmu, podobně jak bylo popsáno Saarenpää *et al.* [25]. Mikroskopická sklíčka byla omyta směsí kyseliny sírové a dichromanu draselného a vodou a po usušení byla pokryta jednou vrstvou nanodestiček ZnO pomocí metody dip-coating, využívající koloidní disperzi nanodestiček ZnO v CHCl_3 o koncentraci $6,5 \text{ mg ml}^{-1}$. Poté byla sklíčka ponořena ve vodorovné poloze do lázně obsahující vodný roztok $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ octanu zinečnatého a $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ hexamethylentetraaminu předem vyhřáté na 80 °C. Soustava byla při této teplotě udržována po dobu 1 hodiny. Po vyjmutí sklíčka z lázně byla jeho vrchní strana omyta zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou.

2.6. Popis fotokatalytických experimentů

Katalytické testy byly provedeny ve fotokatalytické laboratoři Ing. Jiřího Rathouského, CSc. v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. 4-chlorfenol o počáteční koncentraci $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ byl fotokatalyticky rozkládán v 25ml nádobce při teplotě 25 °C. Roztok uvnitř fotoreaktoru byl vystaven okolnímu vzduchu a míchán magnetickým míchadlem. Tím bylo dosaženo konstantní koncentrace rozpuštěného kyslíku. Jako zdroj záření byla použita lampa Sylvania Lynx-S 11 W BLB poskytující záření o vlnové délce 365 nm o intenzitě 1 mW cm^{-2} . Velikost ozářené plochy filmu ZnO byla $12,5 \text{ cm}^2$. Při každém experimentu byly v pravidelných časových intervalech odebírány vzorky o objemu 0,5 ml, které byly následně analyzovány přístrojem pro kapalinovou chromatografii (HPLC, Agilent Technologies 1200 series). Změřené koncentrace 4-chlorfenolu byly použity pro sestrojení kinetických křivek. Proložením křivek nelineární regresí byly vypočteny rychlostní konstanty 1. řádu pro rozklad 4-chlorfenolu.

2.7. Výpočetní metody

Výpočty molekulární mechaniky a klasické molekulární dynamiky byly provedeny na Katedře chemické fyziky a optiky Matematicko-fyzikální fakulty UK. Bylo

použito modelovací prostředí Cerius2 a Materials Studio. Struktura DS byla optimalizována kvantově-chemickým výpočetním programem Turbomole 5.9.

Matrice LZH byla vytvořena jako dvojvrstvá struktura v prostorové grupě $C2/m$ s využitím mřížkových parametrů základní buňky získaných z experimentálních XRD údajů: $b = 6,2197$ Å, $c = 5,491$ Å, $\beta = 92,996^\circ$. Spojením 8 základních buněk byla vytvořena vrstva o složení $[\text{Zn}_{40}(\text{OH})_{64}]^{16+} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ s celkovým nábojem $+16$ el. O mřížkových rozměrech $B = 12,4394$ Å a $C = 21,964$ Å. Experimenty prokázaly vznik tří různých fází lišících se mezirovinnou vzdáleností, složením a celkovým nábojem vrstvy. Byly vytvořeny tři strukturní modely:

- Model LZH-DS(ex) odpovídající plné kompenzaci náboje vrstvy náboji dodecylsulfátových aniontů v mezivrstvi s mezirovinnou vzdáleností $d_{200} = 31,5$ Å. Složení rozšířené buňky o dvou vrstvách bylo $[\text{Zn}_{80}(\text{OH})_{128}]^{32+}[(\text{DS})_{32}]^{32-} \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$.
- Model s mezirovinnou vzdáleností $26,4$ Å – stažená forma (LZH-DS(s)). Tento model vykazuje 25% pokles náboje vrstev a zastoupení vody ve vrcholech tetraedrů Zn ve srovnání s LZH-DS(ex). Původní vrstva byla upravena náhodným vymazáním 4 tetraedrů umístěných nad rovinou vrstvy a náhradou stejného počtu tetraedrů pod rovinou oktaedry zinečnatého kationtu ležících v rovině. Výsledné složení rozšířené buňky bylo $[\text{Zn}_{40}(\text{OH})_{68}]^{12+} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Rozšířená buňka o dvou vrstvách měla složení $[\text{Zn}_{80}(\text{OH})_{136}]^{24+}[(\text{DS})_{24}]^{24-} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$.
- Model superstažené formy (LZH-DS(ss)) s mezirovinnou vzdáleností $24,9$ Å a s o 33 % nižším nábojem vrstvy. Původní vrstva byla upravena náhodným vymazáním 5 tetraedrů v souladu s analogickým postupem v předchozím případě, což odpovídá 31% poklesu náboje a složení $[\text{Zn}_{40}(\text{OH})_{69}]^{11+} \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$. Rozšířená buňka o dvou vrstvách měla složení $[\text{Zn}_{80}(\text{OH})_{138}]^{22+}[(\text{DS})_{22}]^{22-} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$.

Ve všech případech byla pro potřeby výpočtů prostorová grupa nastavena na P1. Polohy vrstev byly ponechány nehybné kromě vodíkových atomů OH skupin a molekul vody ve vrcholech tetraedrů zinečnatých kationtů. Polohy všech atomů v mezivrstvi byly proměnné.

DFT výpočty elektronových hustot byly provedeny v Oddělení teoretické chemie Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. Pro výpočty byl použit program CP2K. Byl použit standardní Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) funkcionál, efektivní core pseudopotenciál Goedecker-Teter-Hutter (GTH) s bazovým setem DZVP-MOLOPT-SR-GTH pro Zn, pro

ostatní atomy pak s bazový setem TZV2P-GTH. Výpočty byly provedeny s využitím struktur získaných z molekulárně-dynamických simulací.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Příprava a vlastnosti fází LZH-DS

3.1.1. Příprava a charakterizace

Základní forma LZH-DS(ex) byla připravena metodou přímého srážení. Roztok obsahující dusičnan zinečnatý a dodecylsulfát sodný byl srážen roztokem NaOH. Srážení bylo ukončeno při poměru $\text{Na/Zn} = 0,555$, při vyšších koncentracích hydroxidu dochází k přechodu vrstevnatého hydroxidu na oxid zinečnatý.

Vliv organických rozpouštědel na mezirovinnou vzdálenost LZH-DS byl zkoumán třepáním LZH-DS(ex) po dobu 24 h v 8 různých organických rozpouštědlech – methanolu (MeOH), ethanolu (EtOH), propan-2-olu (iPrOH), *n*-butanolu (BuOH), 1-oktanolu, acetonu, toluenu a chloroformu. Suspenze byly filtrovány a získané materiály analyzovány pomocí práškové XRD. Analýzou difraktogramů bylo stanoveno procentuální zastoupení fází v jednotlivých vzorcích; získané výsledky jsou shrnuty v Tab. 1. Společným znakem většiny vzorků je přítomnost dvou fází, jedné s mezirovinnou vzdáleností okolo 31 Å a druhé s mezirovinnou vzdáleností okolo 27 Å, přičemž zastoupení druhé fáze se pohybuje od 3,5 % do 22,1 %. Výjimku ze sledovaného souboru rozpouštědel tvoří MeOH, který tvoří čistou fázi s mezirovinnou vzdáleností 26,7 Å. Její vznik byl pozorován již po 4 hod třepání LZH-DS v MeOH. Tato forma byla označena jako „stažená“ (LZH-DS(s)). Po 24 hod třepání byla pozorována další transformace za vzniku fáze o mezirovinné vzdálenosti 24,9 Å. Tato fáze byla označena jako „superstažená“ (LZH-DS(ss)).

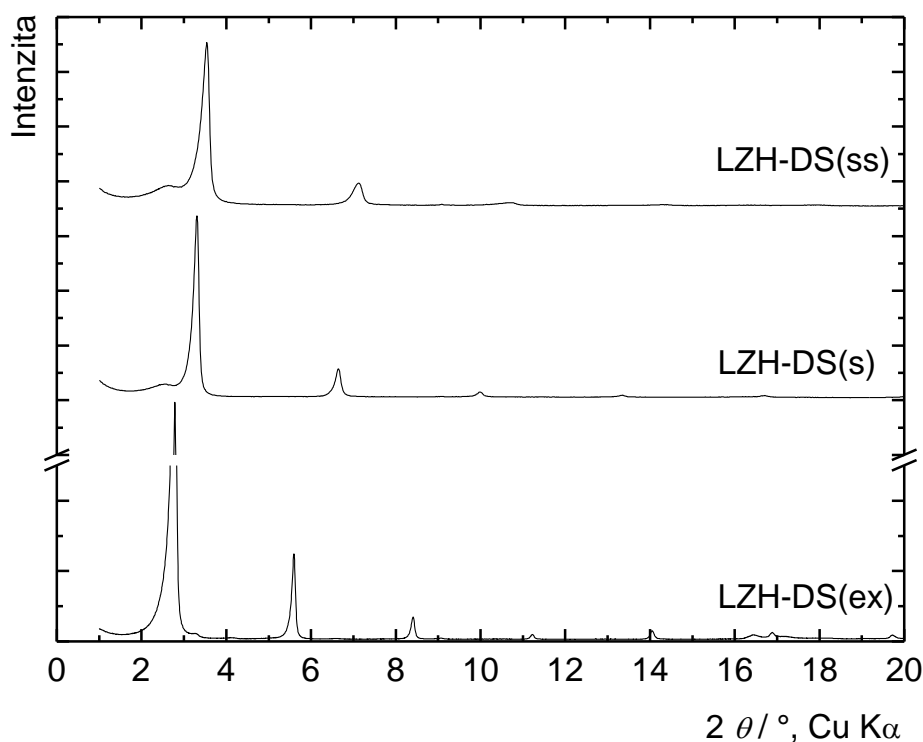
Tabulka 1. Mezirovinné vzdálenosti vypočtené z XRD záznamu LZH-DS po působení různých rozpouštědel.

Rozpouštědlo				
	Mezirovinná vzdálenost /Å	% Obsah	Mezirovinná vzdálenost /Å	% Obsah
MeOH/4 h	-	-	26,7	100
MeOH/24 h	-	-	24,9	100
EtOH	30,5 – 31,4 ^a	96,5	27,3	3,5
iPrOH	30,6	88,8	27,4	11,2
BuOH	30,7	77,9	27,4	22,1
1-Oktanol	30,7	79,0	27,4	21,0
Aceton	30,6	91,2	27,4	8,8
Toluen	31,5	90,5	26,6 – 27,4 ^a	9,5
Chloroform	31,5	88,0	27,4	12,0

^a Byly pozorovány dvě fáze s podobnou mezirovinnou vzdáleností.

Difraktogramy tří připravených modifikací LZH-DS jsou znázorněny na Obr. 3. Difrakční záznamy odpovídají datům běžným pro vrstevnaté hydroxidy interkalované anionty s dlouhými organickými řetězci. Patrné jsou bazální difrakce $h00$, kterých je až 8 v případě LZH-DS(ex). S poklesem mezirovinné vzdálenosti dochází k poklesu krystalinity a tím je i počet bazálních difrakcí nižší.

V oblastech okolo 33, 60 a 70 ° 2θ se nachází nebazální difrakce $0kl$, které jsou charakteristickým znakem vrstevnatých hydroxidů. Tyto difrakční linie se vyskytují u všech připravených modifikací LZH-DS, což je důkazem, že se stále jedná o vrstevnatý hydroxid.



Obrázek 3. Porovnání práškového XRD záznamu modifikací LZH-DS(ex) – dole, LZH-DS(s) – uprostřed a LZH-DS(ss) – nahoře.

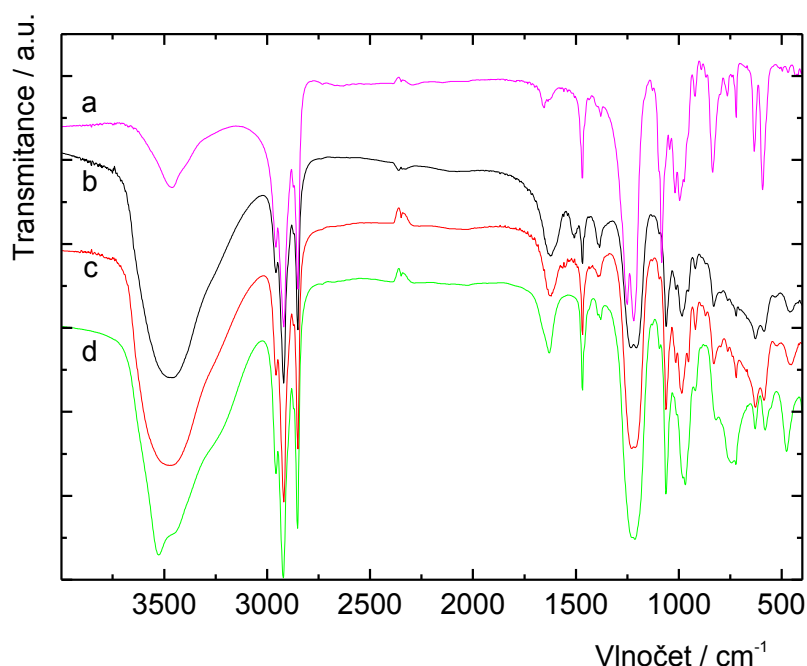
Výsledky elementární analýzy jsou uvedeny v Tab. 2. Z obsahu C a S ve vzorcích LZH-DS je patrný úbytek obou sledovaných prvků v modifikacích připravených v MeOH, a to přibližně o 25 % v případě LZH-DS(s) a o 33 % u LZH-DS(ss).

Tabulka 2. Elementární analýza připravených vzorků a vypočtený hmotnostní obsah dodecylsulfátového aniontu, hmotnostní obsahy vypočtené dle předpokládaných empirických vzorců LZH-DS(ex) – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{DS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LZH-DS(s) – $\text{Zn}_{4.75}(\text{OH})_8(\text{DS})_{1.5} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ a LZH-DS(ss) – $\text{Zn}_{4.66}(\text{OH})_8(\text{DS})_{1.33} \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$ jsou uvedeny v závorkách, v posledním sloupci je uveden procentuální úbytek dodecylsulfátových aniontů v modifikacích LZH-DS vztažený k LZH-DS(ex).

Vzorek	% C	% S	% DS	% Úbytek DS
LZH-DS(ex)	26,05 (27,99)	5,90 (6,23)	48,39 (51,54)	–
LZH-DS(s)	22,56 (24,80)	5,23 (5,52)	42,41 (45,66)	23,6 (25,0)
LZH-DS(ss)	21,27 (23,50)	4,80 (5,22)	39,43 (43,17)	33,2 (33,3)

Úbytek dodecylsulfátových iontů ve struktuře LZH-DS byl též potvrzen analýzou methanolového filtrátu vzniklého při přípravě LZH-DS(s) pomocí hmotnostní spektrometrie (signály m/z : 265,3, 859,7, a 1457,3 odpovídají DS^- , $Zn(DS)_3^-$, a $Zn_2(DS)_5^-$, výsledek je v dobré shodě se spektrem dodecylsulfátu zinečnatého $Zn(DS)_2$ [21]). Provedená měření jsou důkazem, že při třepání LZH-DS v MeOH dochází k vymývání $Zn(C_{12}H_{25}OSO_3)_2$ ze struktury LZH-DS.

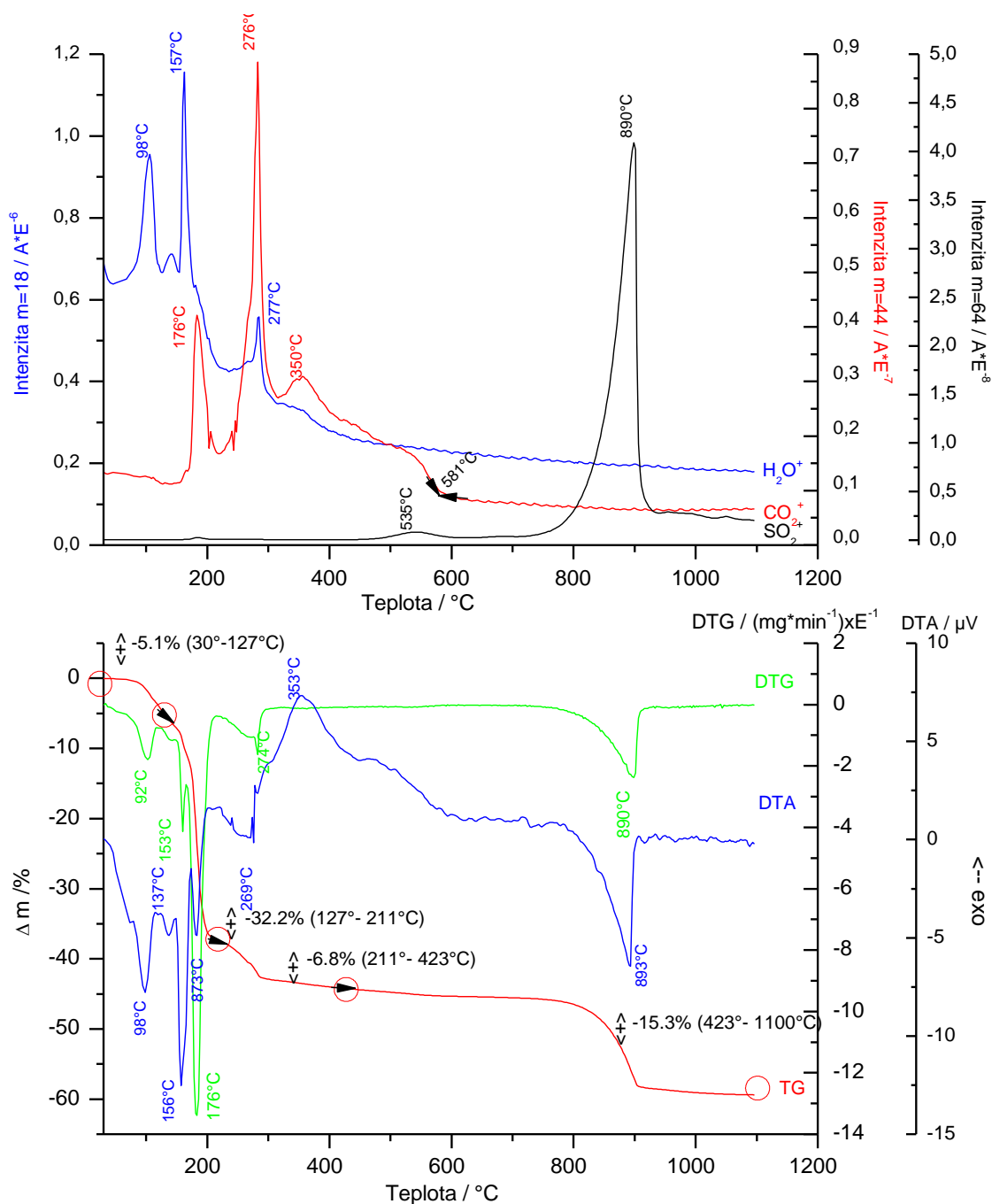
Infračervená spektra připravených modifikací LZH-DS jsou si velmi podobná (Obr. 4). Působením methanolu dochází k rozšiřování signálů, nejsou však pozorovány významnější posuny jejich poloh. Ve spektrech jsou patrné široké signály valenčních vibrací OH skupin okolo 3500 cm^{-1} . V okolí 1630 cm^{-1} se nachází vibrace interkalované vody. Dlouhé alkylové řetězce dodecylsulfátového aniontu vykazují valenční vibrace C–H vazeb okolo 2850, 2920, a 2956 cm^{-1} . Pásky náležící sulfátové skupině jsou posunuty k nižším vlnovým číslům ve srovnání s volným dodecylsulfátem sodným. (Dodecylsulfát sodný: ν_{as} 1219 a 1251, ν_s 1084 cm^{-1} ; LZH-DS: $\nu_{as} \sim 1220$ (br), ν_s 1062 cm^{-1}).



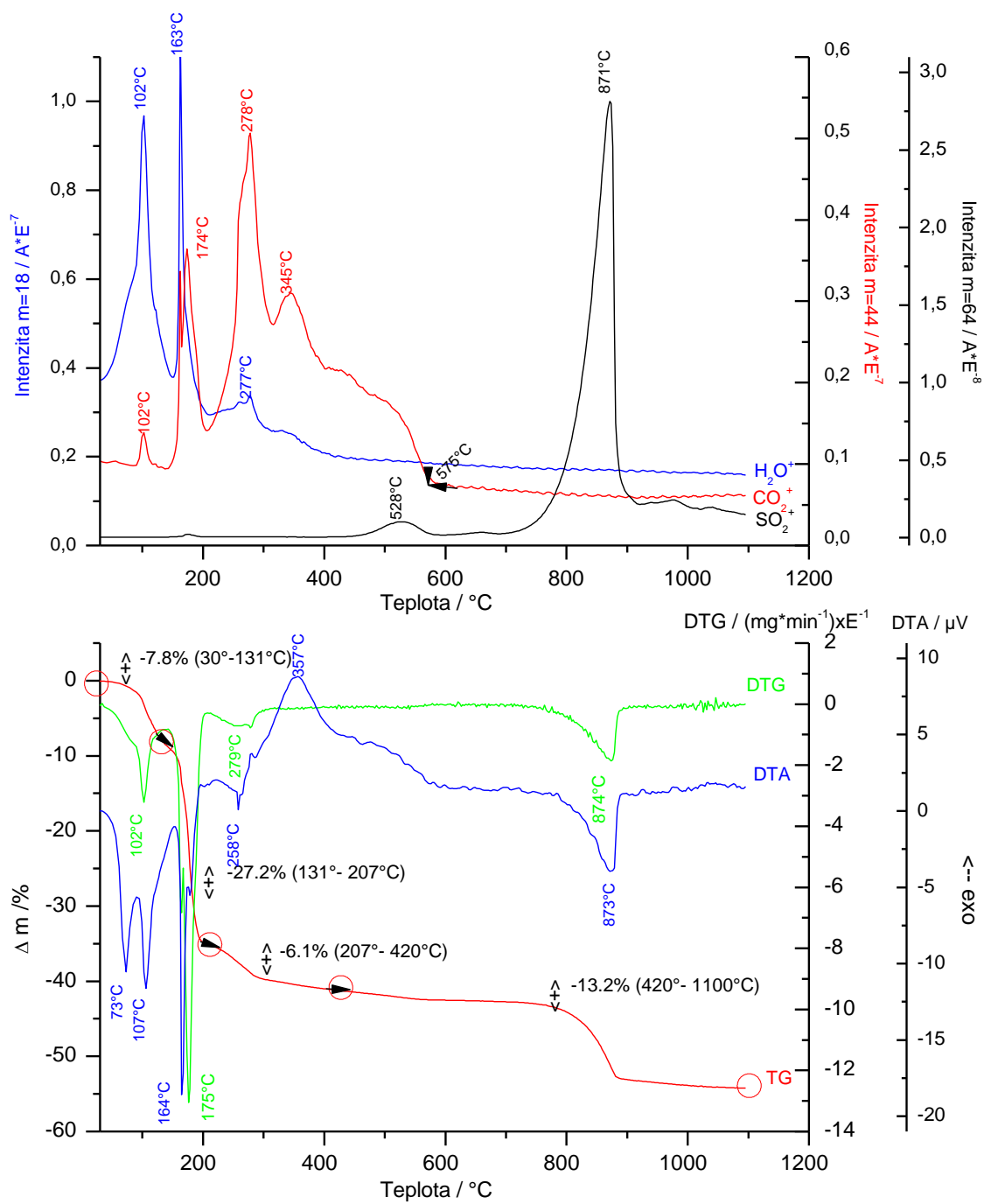
Obrázek 4. Infračervená spektra dodecylsulfátu sodného (a), LZH-DS(ss) (b), LZH-DS(s) (c) a LZH-DS(ex) (d).

Obr. 5 – 7 znázorňují výsledky termogravimetrických měření. Teplotní rozklad LZH-DS lze rozdělit do tří oblastí. V oblasti mezi 90 a 150 °C dochází k uvolňování H_2O . Jedná se jak o vodu interkalovanou v mezivrstvích, tak o vodu produkovanou při tepelném rozkladu

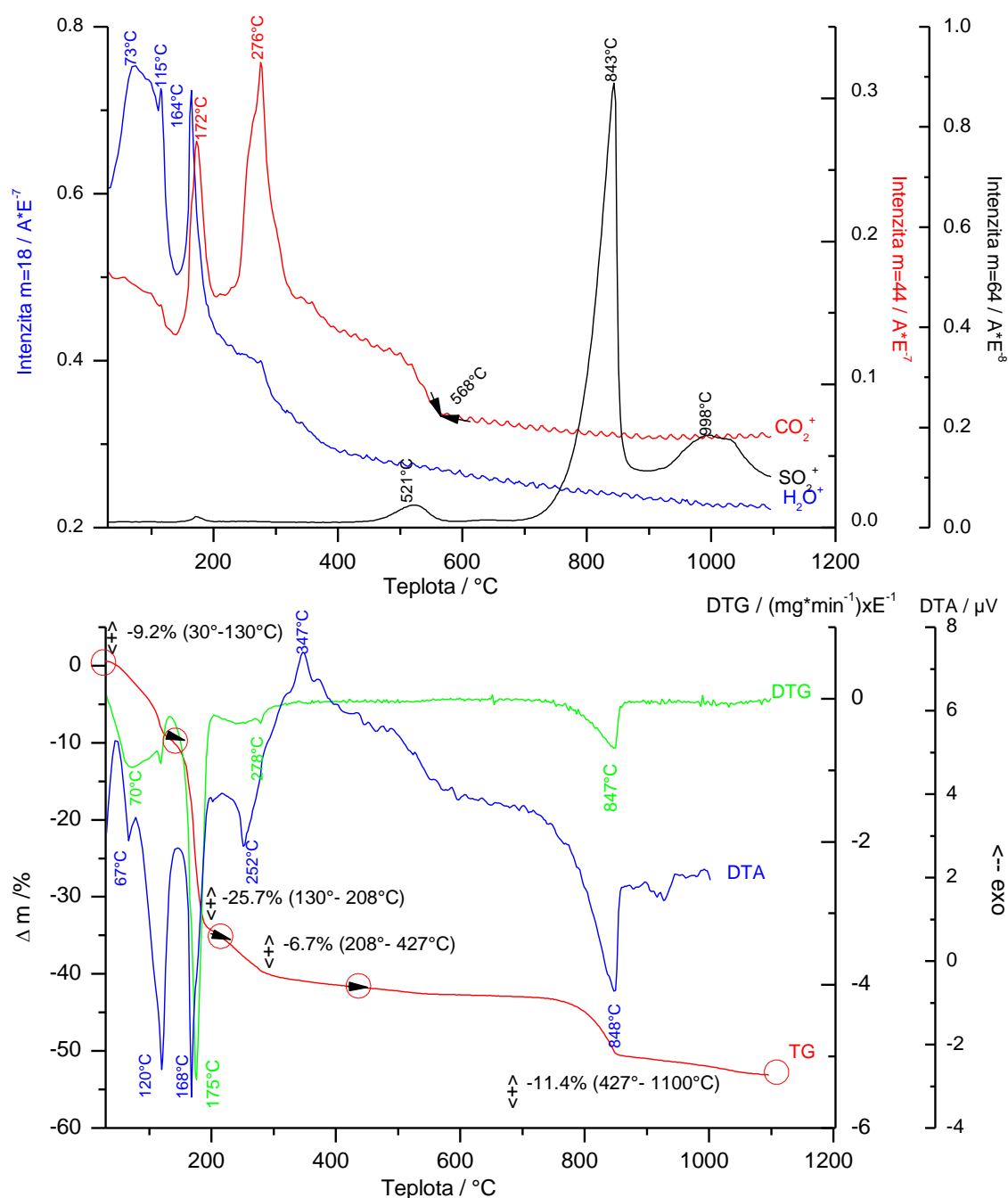
hydroxidové struktury. Mezi 150 a 580 °C dochází k rozkladu interkalovaného dodecylsulfátu doprovázeného uvolňováním CO_2 a malého množství SO_2 . Většina SO_2 je ze vzorků uvolněna při teplotách nad 600 °C. Patrným rozdílem v chování jednotlivých vzorků je celkový hmotnostní úbytek, jehož bylo dosaženo při konečné teplotě, který činí zhruba 59 %, 54 % a 52 % pro LZH-DS(ex), LZH-DS(s) a LZH-DS(ss). Tento úbytek je v souladu s pozorovaným úbytkem dodecylsulfátového aniontu, viz Tab. 2.



Obrázek 5. TGA/DTA křivky a vývoj plynů pro LZH-DS(ex).



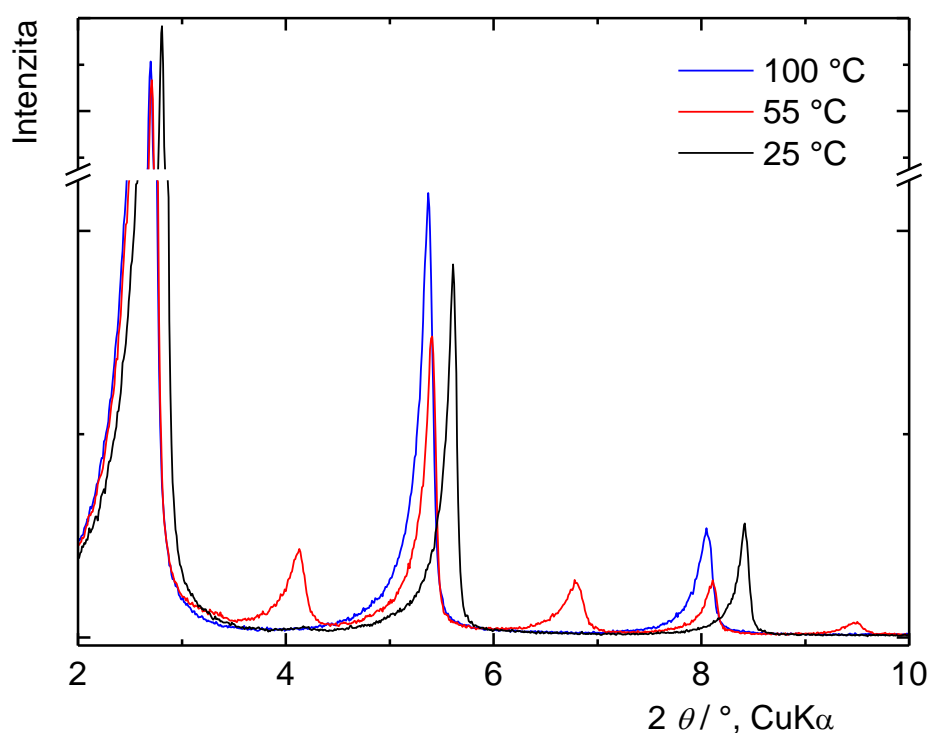
Obrázek 6. TGA/DTA křivky a vývoj plynů pro LZH-DS(s).



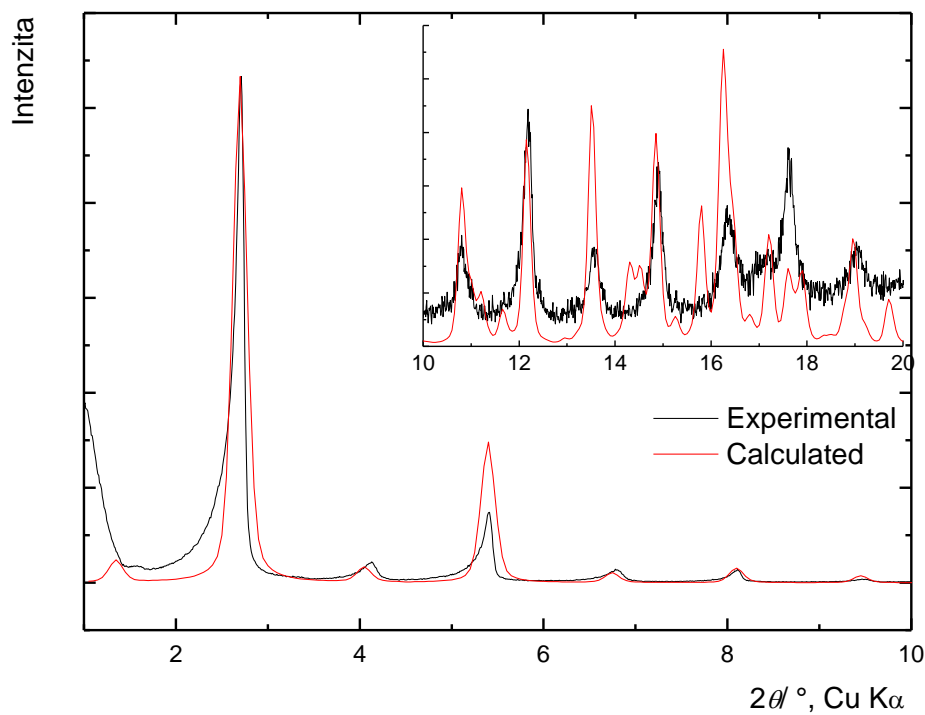
Obrázek 7. TGA/DTA křivky a vývoj plynů pro LZH-DS(ss).

Teplotní chování LZH-DS(ex) bylo sledováno též pomocí XRD (Obr. 8). Při cca 55 $^{\circ}C$ byla pozorována první strukturní transformace spojená se vznikem nové sady difrakčních linií, které byly na základě molekulárně dynamických modelů přiřazeny interstratifikaci fáze o meziovinné vzdálenosti 34,2 Å do struktury LZH-DS(ex) (Obr. 9). Jedná se o první pozorování jevu interstratifikace u vrstevnatých hydroxidů interkalovaných anionty s alifatickými řetězci. Doposud byla interstratifikace způsobená teplotou popsána pouze u

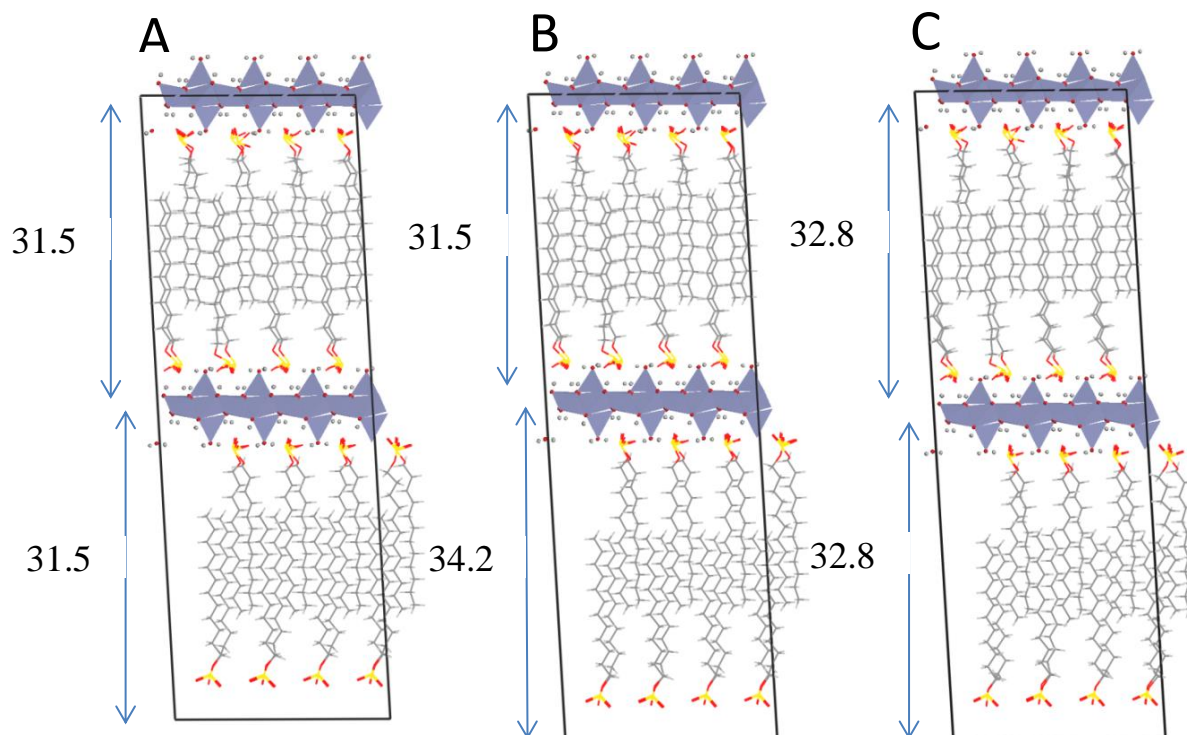
interkalátů malých aromatických molekul [43]. Dobrou shodu mezi experimentálním XRD záznamem vykazuje model složený z pravidelně se střídajících fází s mezirovinnými vzdálenostmi 31,5 a 34,2 Å. Rozdíl 2,7 Å mezi oběma fázemi může být vysvětlen vzájemným posunutím řetězců aniontů DS směřujících ke dvěma protilehlým hydroxidovým vrstvám o dvě CH₂ skupiny, jak je znázorněno na Obr. 10. Mezi 60 a 100 °C je interstratifikovaná struktura nahrazena jedinou fází s mezirovinnou vzdáleností 32,8 Å, což může být způsobeno vzájemným otočením řetězců DS a zároveň jejich posunutím o jednu CH₂ skupinu zpět v porovnání s interstratifikovanou formou. Při opětovném ochlazení dochází k poklesu mezirovinné vzdálenosti na 31,0 Å. Rozdíl 0,5 Å v porovnání s původním LZH-DS(ex) může být způsoben pomalou opětovnou hydratací při stání na vzduchu. Obr. 11 zobrazuje závislost průměrné mezirovinné vzdálenosti na teplotě. Pozorované rychlé změny mohou být vysvětleny změnou konformace řetězců DS. Při teplotě nad 150 °C dochází k rozpadu struktury LZH, neboť XRD záznam již neobsahuje bazální ani nebazální difrakční linie.



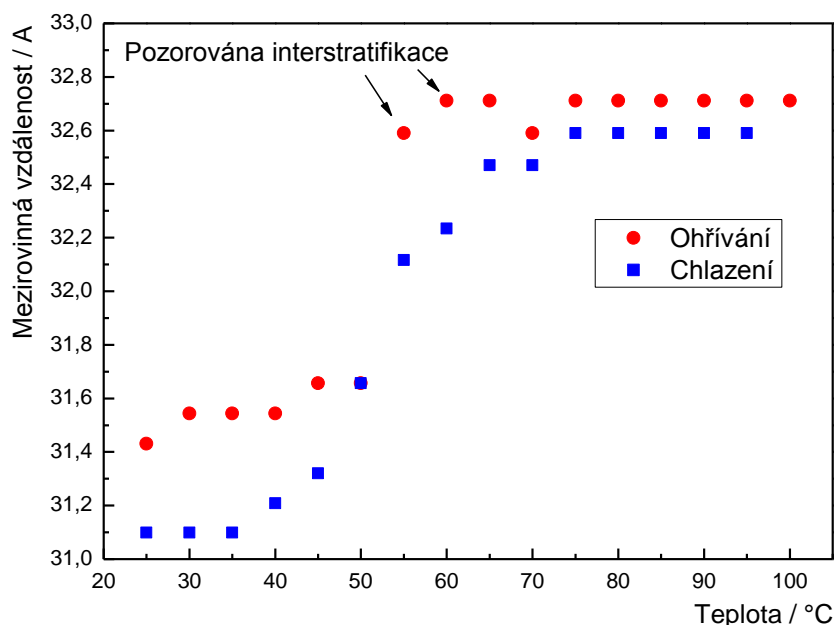
Obrázek 8. Teplotní XRD záznam LZH-DS(ex) během ohřátí na 100 °C. Původní LZH-DS(ex) je zobrazen černou barvou, fáze vykazující interstratifikaci červenou a fáze vznikající za zvýšené teploty modrou.



Obrázek 9. Porovnání experimentálně změřeného XRD záznamu LZH-DS(ex) při 55 °C s vypočteným.

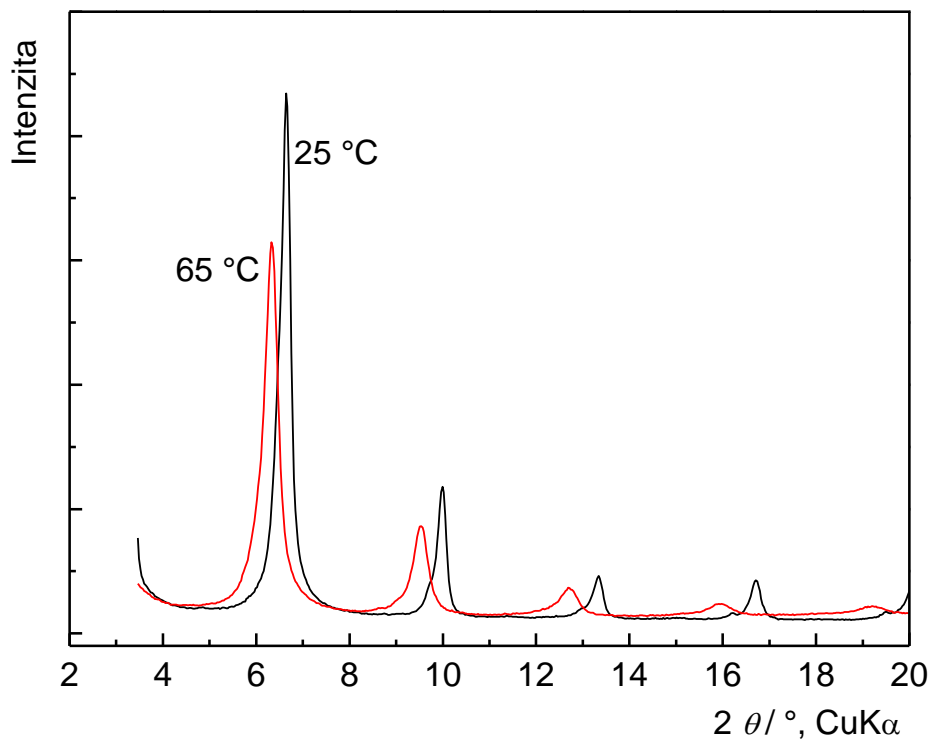


Obrázek 10. Srovnání modelů LZH-DS(ex) během teplotního měření: původní LZH-DS(ex) – A, fáze vykazující interstratifikaci při 55 °C – B, a fáze při 100 °C – C.



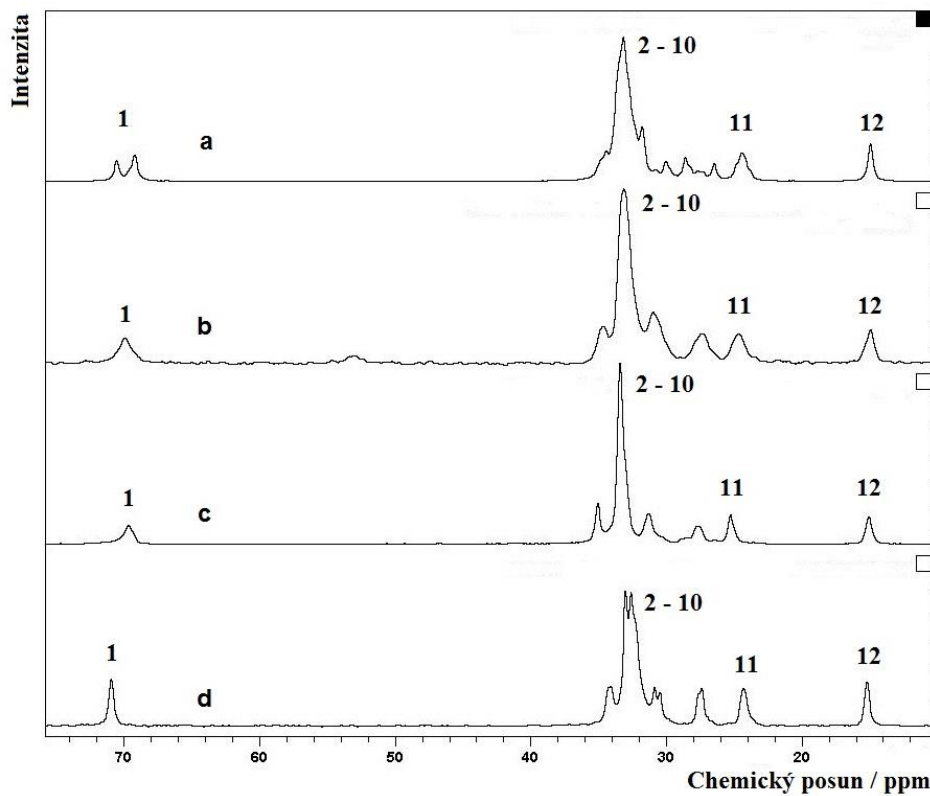
Obrázek 11. Závislost průměrné mezirovinné vzdálenosti LZH-DS(ex) na teplotě při ohřevu a následném ochlazení.

Obdobným způsobem bylo pomocí práškové XRD studováno chování LZH-DS(s) při ohřevu do 100 °C. Bylo zjištěno, že v rozmezí 50 – 60 °C dochází k transformaci struktury, při níž se mezirovinná vzdálenost zvýší z původních 26,7 na 27,9 Å (Obr. 12). Rozdíl mezirovinné vzdálenosti LZH-DS(s) před transformací a po ní odpovídá rozdílu pozorovanému v případě LZH-DS(ex) (změna z původních 31,5 na 32,8 Å). Pravděpodobně v případě zahřátí LZH-DS(s) též dochází ke vzájemnému posunutí interkalovaných řetězců o jednu CH₂ skupinu. Na rozdíl od LZH-DS(ex) nebyl u LZH-DS(s) zaznamenán výskyt přechodové interstratifikované formy.

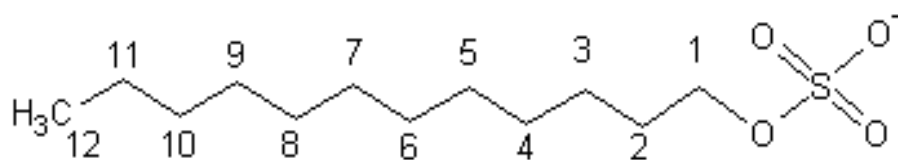


Obrázek 12. Teplotní XRD záznam LZH-DS(s) během ohřátí na 65 °C. Původní LZH-DS(s) je zobrazen černou barvou, fáze vznikající za zvýšené teploty červenou.

Spektra ^{13}C -NMR (Obr. 13) interkalátů se velmi podobají jiným materiálům se zakotvenou dodecylsulfátovou skupinou [44] (strukturní vzorec na Obr. 14). V případech LZH-DS(s) a LZH-DS(ss) dochází k rozšiřování signálů v porovnání s LZH-DS(ex), pravděpodobně v důsledku klesající uspořádanosti mezivrstev. Okolo 15 ppm se nachází signál uhlíku $-\text{CH}_3$ skupiny (**12**). Sousedící CH_2- skupina má signál při 24 – 25 ppm (**11**). Signál s posunem 69 – 71 ppm přísluší $-\text{CH}_2-$ skupině sousedící se sulfátovou skupinou (**1**). Zbývající $-\text{CH}_2-$ skupiny (**2 – 10**) mají signály mezi 26 a 35 ppm.



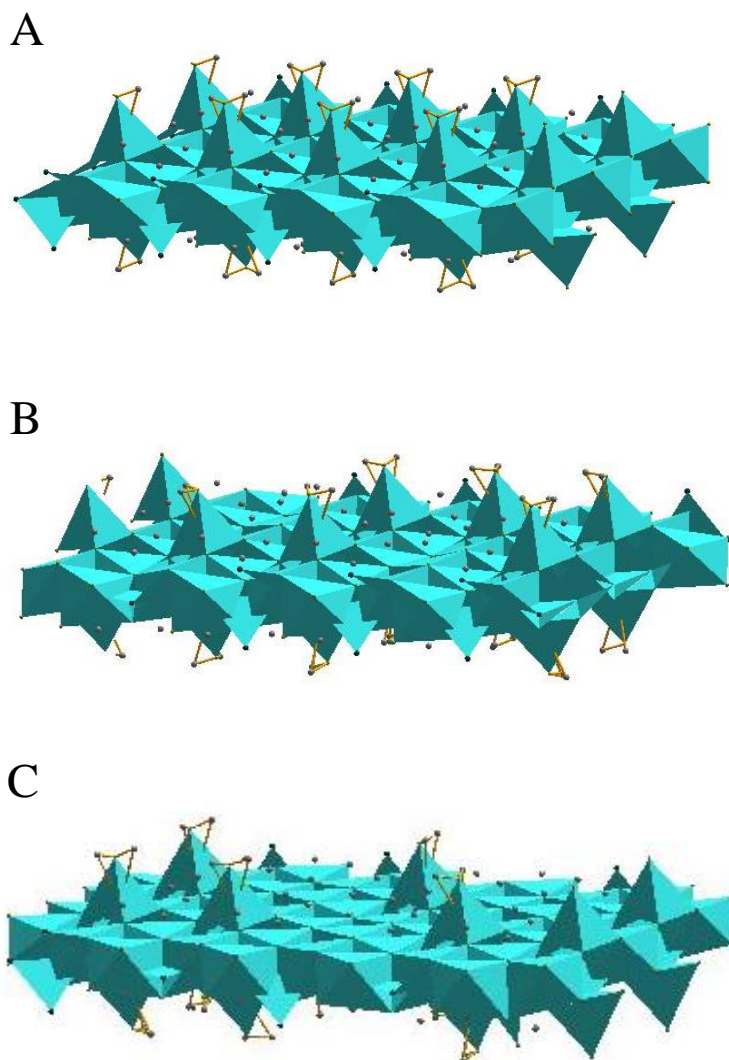
Obrázek 13. Porovnání ^{13}C NMR spekter v pevné fázi (a) dodecylsulfátu sodného, (b) LZH-DS(ss), (c) LZH-DS(s) a (d) LZH-DS(ex). Číslování atomů C je uvedeno na Obr. 14.



Obrázek 14. Dodecylsulfátový anion s číslováním atomů C.

3.1.2. Struktura vrstev hydroxidu zinečnatého

Působením MeOH na LZH-DS(ex) dochází k vymývání $\text{Zn}(\text{DS})_2$ z materiálu. Úbytek aniontů DS v mezivrstvě musí být nábojově kompenzován poklesem kladného náboje hydroxidových vrstev. Předpokladem pro tvorbu modelů jednotlivých struktur je snížení náboje vrstev částečnou náhradou tetraedrické koordinace kationtů zinečnatých koordinací oktaedrickou. Podle předpokladu jeden z dvojice protilehlých tetraedricky koordinovaných kationtů zinečnatých zaplní prostor oktaedrické vakance hydroxidové vrstvy a druhý vytvoří iontový pár se dvěma anionty DS. Oproti LZH-DS(ex) se v případě LZH-DS(s) počet tetraedricky koordinovaných kationtů zinečnatých takto sníží o 25 % a v případě LZH-DS(ss) o 33 %, jak dokumentují náhledy na strukturu hydroxidových vrstev jednotlivých forem na Obr. 15.

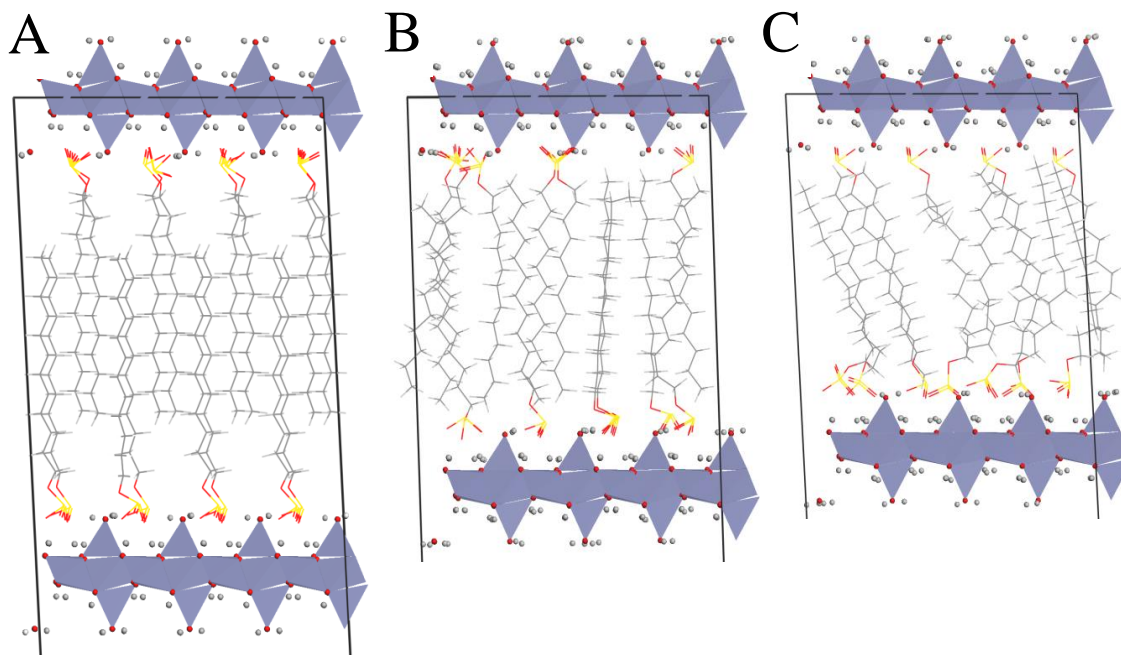


Obrázek 15. Náhled na strukturu hydroxidových vrstev LZH-DS(ex) – A, LZH-DS(s) – B a LZH-DS(ss) – C.

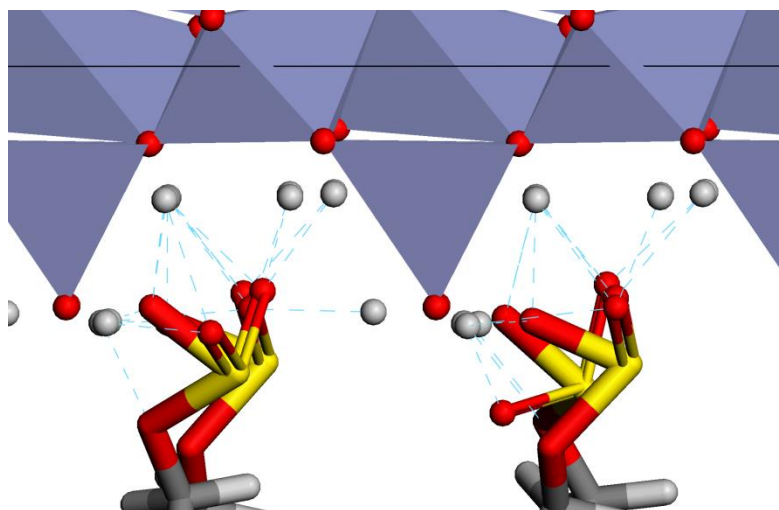
3.1.3. Strukturní uspořádání mezivrstevného prostoru

Simulace pomocí molekulární dynamiky se často používají k získání možných modelů struktur mezivrství vrstevnatých hydroxidů [45]. Pro tyto modely se vychází z dostupných experimentálních dat, především z mezivrstevné vzdálenosti změřené pomocí XRD a ze složení získaného elementární analýzou. Pro potvrzení navržených struktur byly též vypočteny elektronové hustoty z pozic jednotlivých atomů ve struktuře modelových struktur pomocí metody DFT a byly porovnány s mapami 1D elektronových hustot získanými analýzou XRD měření.

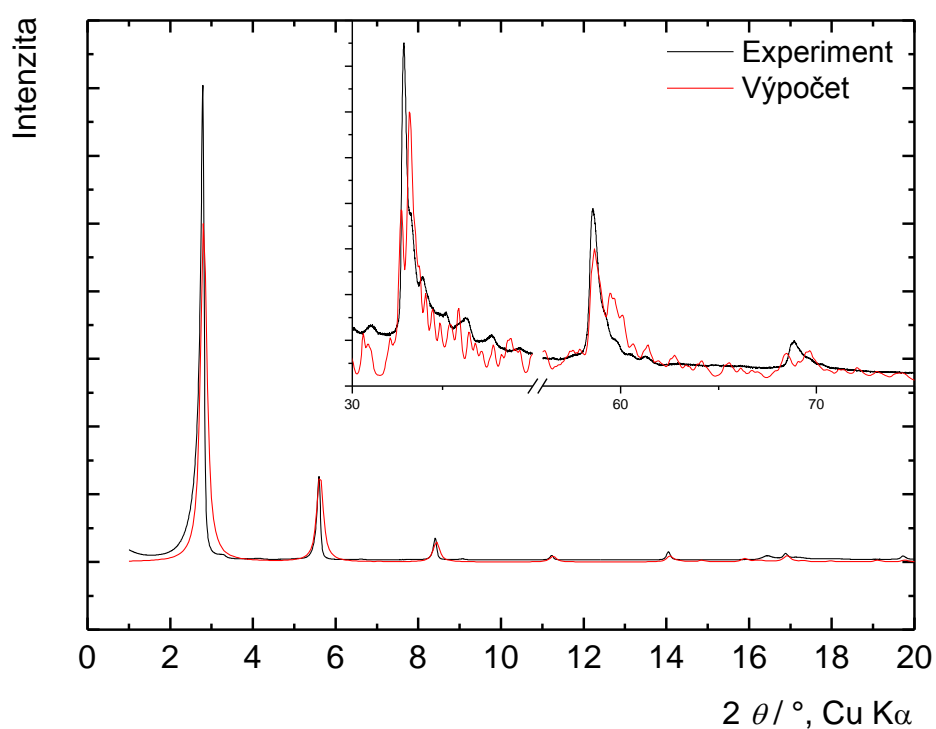
Navržená struktura LZH-DS(ex) je znázorněna na Obr. 16A je zřejmé, že řetězce DS jsou rovnoběžně uspořádány a jsou téměř kolmé na roviny hydroxidových vrstev. Kyslíkové atomy SO_3^- skupin jsou umístěny přibližně v rovině kyslíkových atomů molekul vody koordinovaných k tetraedrickým zinečnatým kationtům (Obr. 17). Prostor základní buňky LZH-DS(ex) je zaplněn z 65 %. Střední část mezivrství, v níž dochází k překryvu řetězců směřujících oběma směry je zaplněna z 85 %, což dokládá vysokou míru uspořádání alkylových řetězců v mezivrství. Nezaplněny zůstávají především prostory mezi konci řetězců DS a hydroxidovými vrstvami z důvodu vzájemného posunutí řetězců ve vertikálním směru. Vypočtená vzdálenost mezi dvěma sousedními anionty DS je přibližně 4 Å (vzdálenost mezi podélnými osami řetězců).



Obrázek 16. Porovnání modelů získaných pomocí metod molekulární dynamiky: LZH-DS(ex) – A, LZH-DS(s) – B, and LZH-DS(ss) – C.



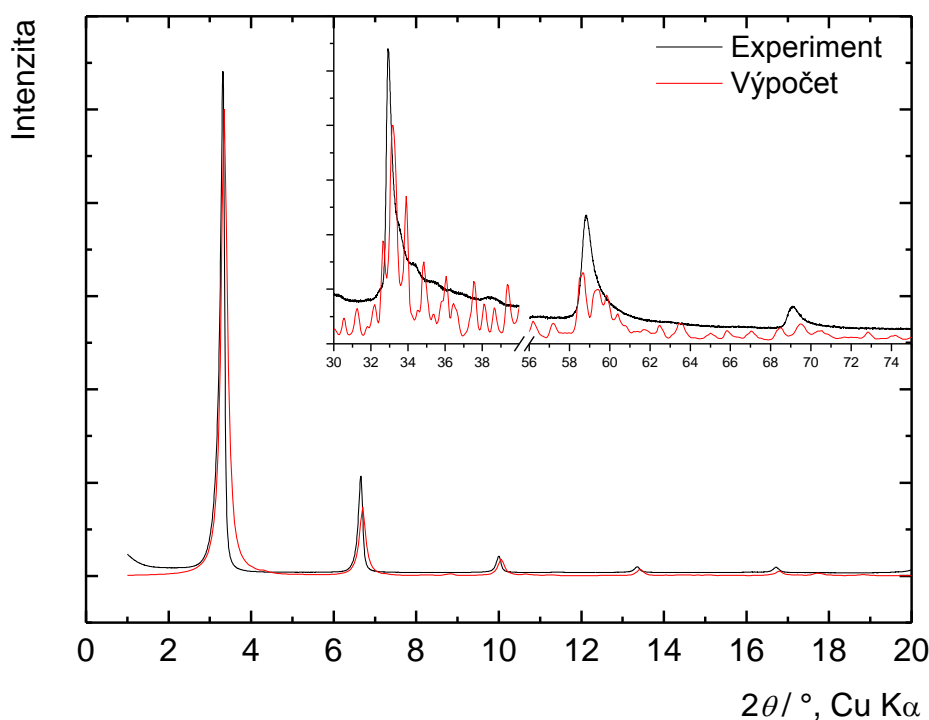
Obrázek 17. Podrobný pohled na vodíkové vazby mezi sulfátovými skupinami a vodíkovými atomy hydroxidové vrstvy.



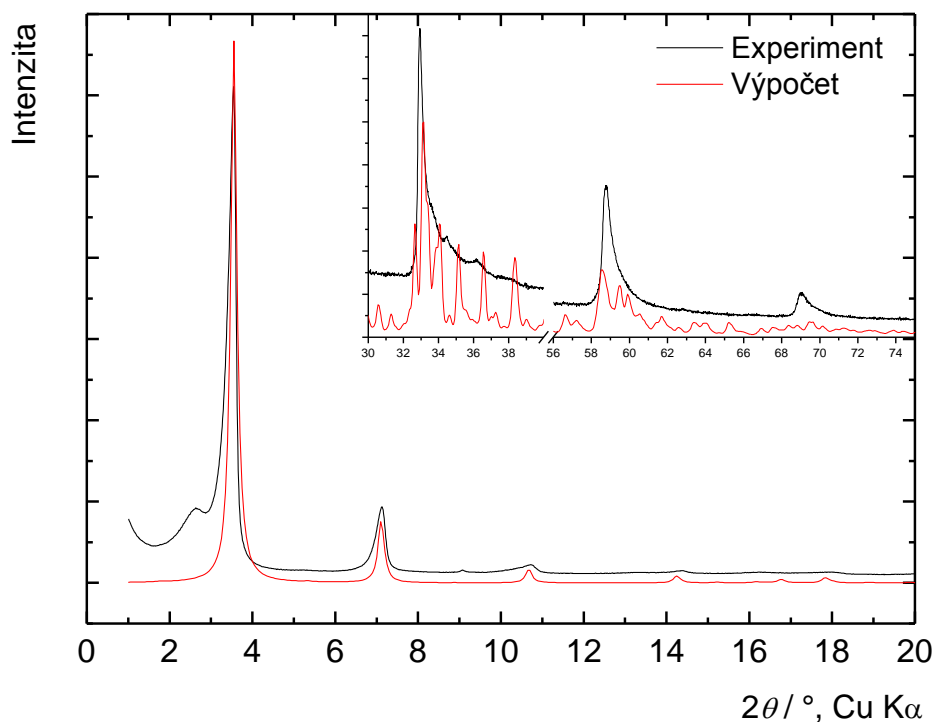
Obrázek 18. Porovnání experimentálního práškového XRD záznamu LZH-DS(ex) s výsledky z molekulární dynamiky.

Množství DS je v modifikacích LZH-DS(s) a LZH-DS(ss) v porovnání s LZH-DS(ex) o 25 %, popř. o 33 % nižší. Vypočtené zaplněnosti základní buňky dosahují hodnot 62 % pro LZH-

DS(s) a 63 % pro LZH-DS(ss), a jsou tudíž velmi blízké hodnotě pro LZH-DS(ex). Na rozdíl od LZH-DS(ex) je volný prostor rozmístěn rovnoměrněji. V oblasti překryvu řetězců DS dosahuje zaplněnost přibližně 70 %, což je důvodem vyšší vzájemné vzdálenosti mezi řetězcí, cca 5 Å (mezi podélnými osami řetězců). Vyšší variabilita uspořádání pak vede ke sklápění a ohýbání řetězců DS, která má pravděpodobně za následek nižší krystalinitu pozorovanou v XRD záznamu. V případě LZH-DS(s) se úhel sklonu DS pohybuje od 0 do 15° s průměrnou hodnotou 8° (úhel mezi podélnou osou aniontu a normálou hydroxidové vrstvy), většina řetězců je však stále orientována téměř kolmo na rovinu hydroxidových vrstev (Obr. 16B). Velikost mezivrství LZH-DS(ss) činí 19,3 Å a je tedy menší než délka řetězce DS (20,3 Å, na základě van der Waalsových poloměrů), tudíž dochází ke sklápění řetězců průměrně pod úhlem cca 24 °. Odpuzivé síly mezi alkylovými řetězcí a hydroxidovými vrstvami způsobují distorzi alkylových řetězců (Obr. 16C). Neuspořádanost mezivrství pak vede k rozšiřování signálů v difrakčním záznamu (Obr. 19 a 20).



Obrázek 19. Porovnání experimentálního práškového XRD záznamu LZH-DS(s) s výsledky z molekulární dynamiky.

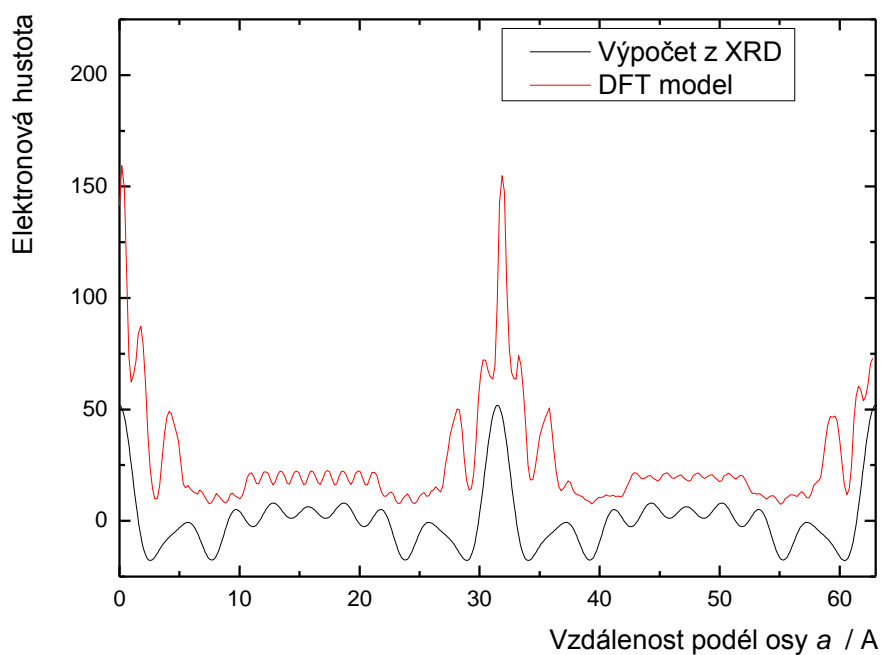


Obrázek 20. Porovnání experimentálního práškového XRD záznamu LZH-DS(ss) s výsledky z molekulární dynamiky.

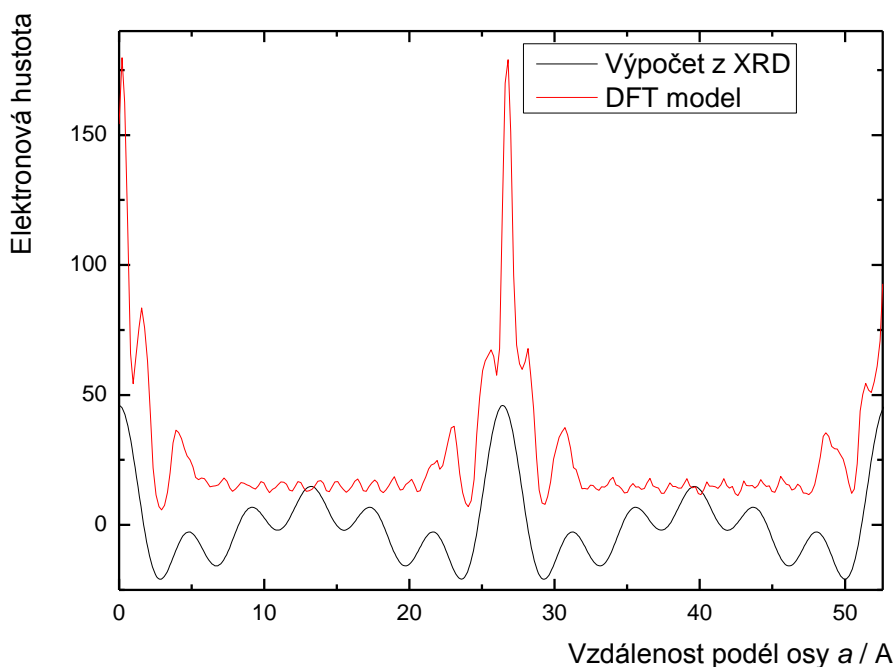
Vypočtené a experimentálně naměřené XRD záznamy pro LZH-DS(ex), LZH-DS(s) a LZH-DS(ss) jsou porovnány na Obr. 18 – 20, a to jak jejich bazální, tak i nebazální difrakce. Experimentálně získané bazální difrakce jsou v dobré shodě s vypočtenými, taktéž polohy nebazálních difrakcí se kvalitativně shodují. Některé vypočtené signály o nízké intenzitě nejsou v experimentálních XRD záznamech pozorovatelné z důvodu strukturních nedokonalostí způsobených možným statistickým rozdělením vazebných úhlů a délek v reálných vzorcích.

Pro DFT výpočty 1D map elektronových hustot byly použity modely vypočtené molekulární dynamikou s průměrnými polohami atomů při tepelném pohybu konaném v rámci struktury. Mapy 1D elektronových hustot vypočtených metodou DFT jsou v dobré shodě s mapami vypočtenými z XRD záznamů, viz Obr. 21 a 22. Mapy vypočtené metodou DFT ukazují vyšší rozlišení hydroxidových vrstev; je možno rozlišit vrstvy tetraedricky koordinovaných zinečnatých kationtů od oktaedricky koordinovaných iontů. Hlavní rozdíly v elektronových hustotách jsou v blízkosti hydroxidových vrstev, kde maxima elektronové hustoty vypočítané z XRD jsou posunuty blíže vrstvám. To je pravděpodobně způsobeno přítomností

dodatečných molekul vody v mezivrstvě. Elektronové hustoty řetězců DS vytváří plató elektronové hustoty.



Obrázek 21. Porovnání map 1D elektronových hustot pro LZH-DS(ex) vypočtených z XRD a pomocí metody DFT.



Obrázek 22. Porovnání map 1D elektronových hustot pro LZH-DS(s) vypočtených z XRD a pomocí metody DFT.

3.2. Příprava a charakterizace filmů ZnO pro fotokatalytické použití

3.2.1. Příprava filmů

Nanodestičky ZnO byly připraveny metodou nedávno vyvinutou v naší laboratoři – termálním rozkladem delaminovaného LZH-DS(ex). Výchozí LZH-DS(ex) byl delaminován v *n*-BuOH a vznikající nanodestičky byly *in situ* převedeny na ZnO. Vzniklé koloidní disperze jsou stabilní po dobu delší než 1 měsíc. Vzniklé nanodestičky jsou zploštělé ve směru [001] o rozměrech 15 – 25 nm v laterálním směru a tloušťce 0,6 – 0,7 nm. Jejich velikost a morfologie byla již dříve podrobně popsána [28]. Pro katalytické testy bylo třeba připravit tenké vrstvy na podložním skle. Pro tento účel byly vybrány dvě metody depozice: dip-coating a inkjet printing.

Při použití metody dip-coating byla pro depozici nanodestiček použita koloidní disperze ZnO v CHCl₃. V jednom cyklu vzniká vrstva o tloušťce cca 10 nm. Pro dosažení větších tlouštěk je potřeba několikanásobné nanesení ZnO. Aby nedošlo ke smývání již deponované vrstvy, byly filmy po každém nanesení ZnO omyty vodou. Tímto způsobem byla připravena série filmů (1 – 9 vrstev) o tloušťkách 10 až 85 nm.

Pro přípravu tištěných filmů ZnO byla použita koloidní disperze nanodestiček ZnO v *n*-BuOH. Toto rozpouštědlo je obecně vhodné pro piezoelektrické tištění, protože nezpůsobuje ucpávání trysek a disperze je dostatečně stabilní. Při jednom depozičním kroku vzniká vrstva o tloušťce 90 – 120 nm. Byla připravena série filmů o 1 – 5 vrstvách s tloušťkou mezi 120 a 425 nm.

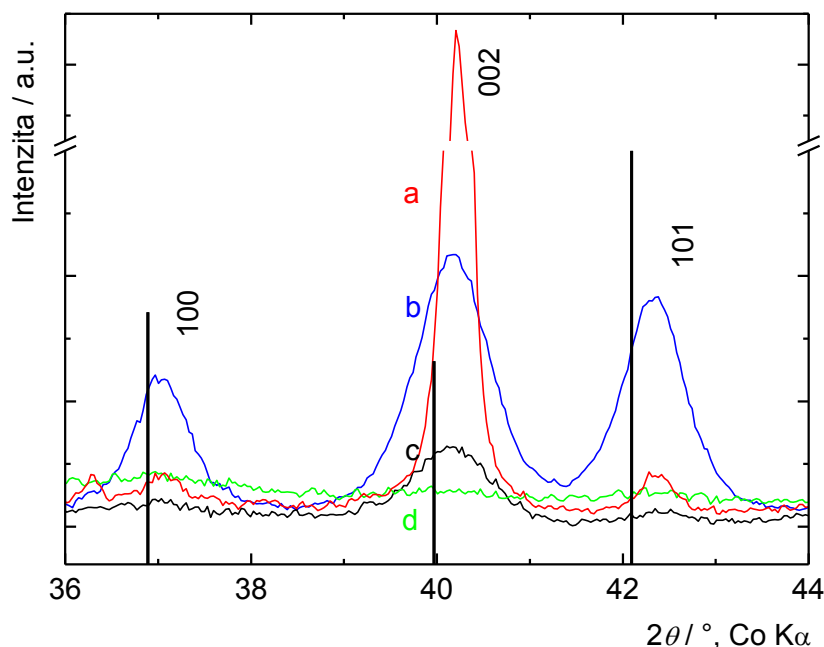
Pro porovnání fotokatalytické aktivity filmů založených na nanodestičkách ZnO s běžnými morfologiemi ZnO byly připraveny dvě série filmů obsahující nanočástice jiné než destičkovité morfologie – filmy sloupcovité morfologie a filmy připravené metodou sol-gel.

Filmy sloupcovité morfologie byly připraveny metodou hydrotermálního růstu. Mikroskopické sklo bylo pomocí metody dip-coating nejprve naočkováno nanodestičkami ZnO. Deponované částice byly následně ponechány růst při zásaditém pH v lázni obsahující rozpouštěnou zinečnatou sůl. Podmínky reakce, jako teplota lázně či čas, byly optimalizovány tak, aby vznikající vrstva měla tloušťku okolo 100 nm. Během reakce z roztoku se sráží krystalický oxid zinečnatý, proto bylo potřeba omýt horní stranu mikroskopického skla.

ZnO filmy připravené metodou sol-gel byly připraveny z roztoku octanu zinečnatého ve 2-ethoxyethanolu s přítomností monoethanolaminu. Při použití roztoku octanu zinečnatého o koncentraci 1 mol dm^{-3} byly vytvořeny filmy o tloušťce 100 – 130 nm.

3.2.2. Morfologie filmů

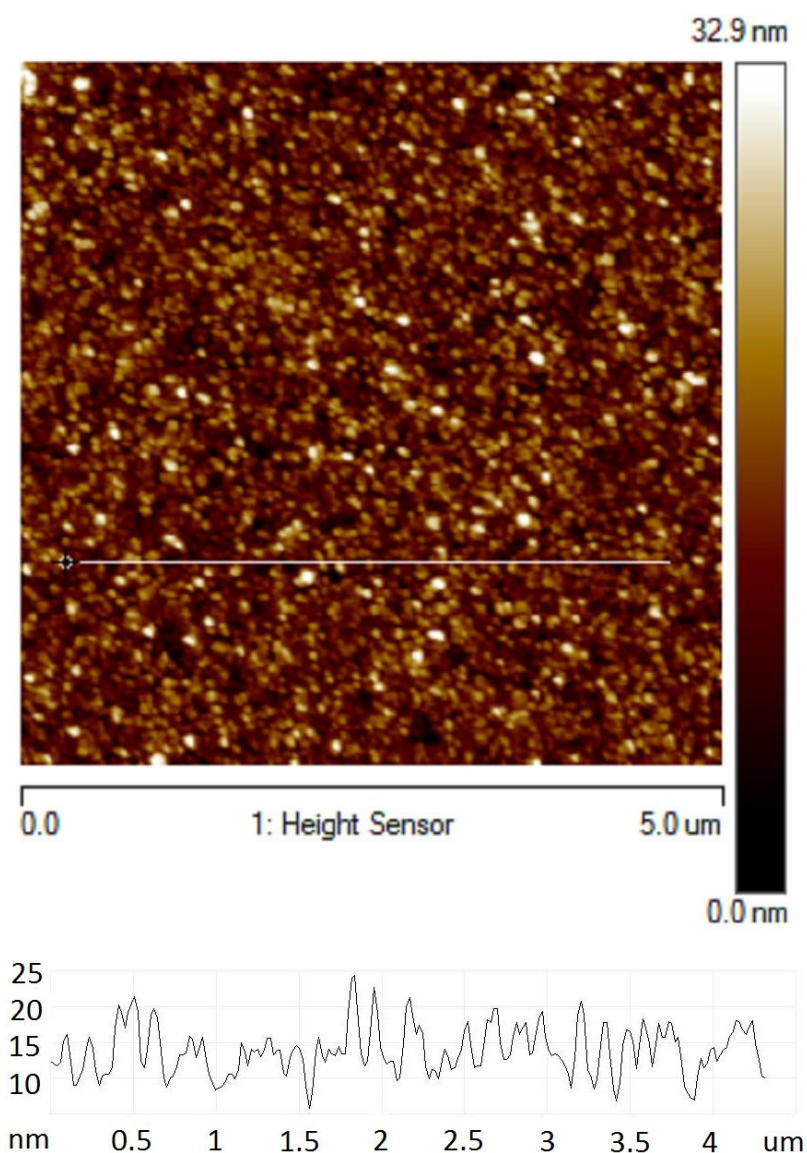
Práškové difraktogramy filmů, které byly připraveny metodami dip-coating, inkjet printing, sol-gel, a filmů sloupcovité morfologie jsou vyobrazeny na Obr. 23. V difrakčním záznamu filmů připravených metodami dip-coating a inkjet printing je patrná nižší intenzita difrakcí 100 a 101 v porovnání s krystalickým ZnO [42], což dokazuje přednostní orientaci částic ve směru [001]. Míru přednostní orientace můžeme určit z poměru intenzit difrakcí 100 a 002. V případě filmů připravených metodou dip-coating tento poměr činí 0,1, u tištěných filmů je pak 0,4, zatímco v případě krystalického ZnO poměr dosahuje hodnoty 1,3. Z výsledků vyplývá, že nanodestičky jsou v dip-coatovaných filmech orientovány lépe než v tištěných filmech. Příčinou je patrně rozdílný princip obou depozičních metod – při dip-coatingu je podložní materiál pomalu vytahován z roztoku a částice mají dostatek času k uspořádání, zatímco při tištění rozstříkovaná koloidní disperze na povrchu podložky rychle usychá a nanodestičky se uspořádají nahodileji.



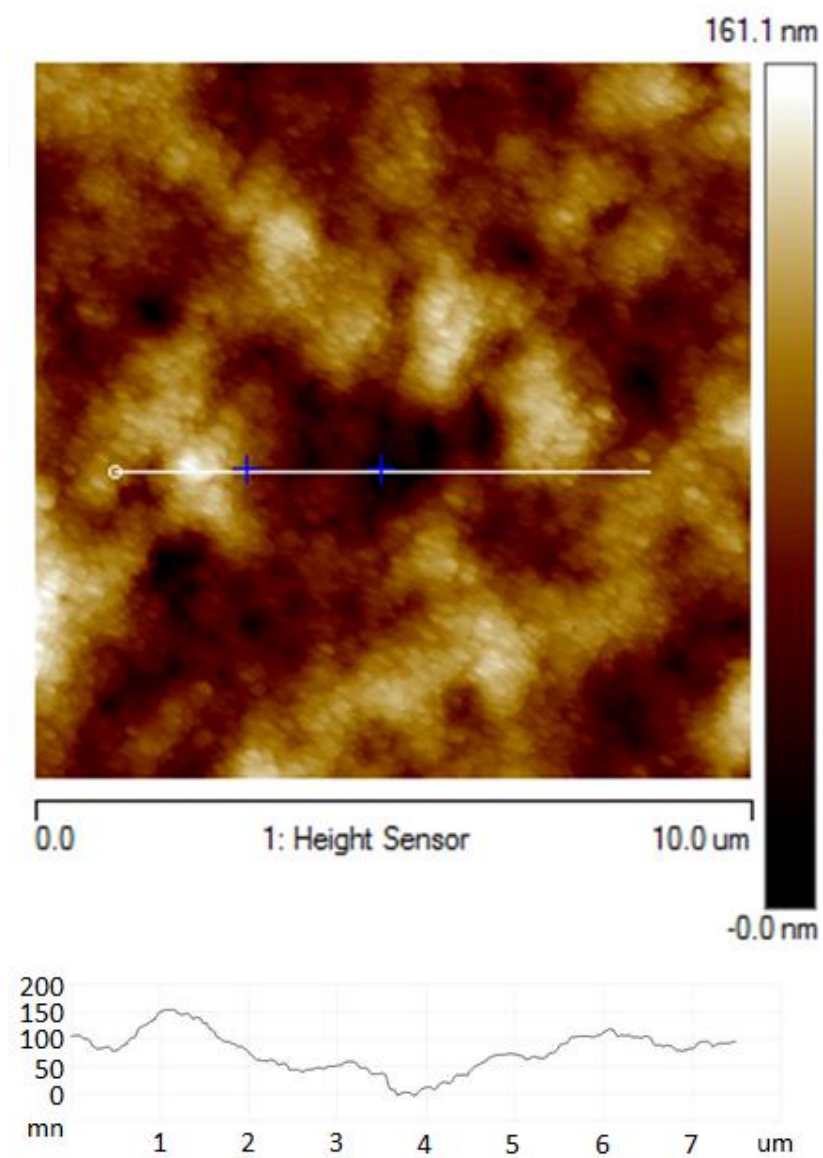
Obrázek 23. Práškové XRD záznamy (a) filmu sloupcovité morfologie, (b) tištěného filmu o tloušťce 5 vrstev, (c) filmu připraveného metodou dip-coating o tloušťce 9 vrstev a (d) filmu připraveného metodou sol-gel. Měřeno v reflexním uspořádání. Porovnáno s údaji pro ZnO z databáze (JCPDS 36-1451).

Horší uspořádanost filmů ZnO připravených metodou inkjet printing je patrná také z AFM snímků (Obr. 24 a 25). Hrubost povrchu filmů lze kvantifikovat veličinou faktor hrubosti (Ra). V případě filmů připravených metodou dip-coating činí Ra přibližně 3,6 nm, což řádově odpovídá Ra čistého podložního sklíčka (2,4 nm). V případě tištěných filmů byla hodnota Ra okolo 20 nm.

Struktura filmů byla též studována pomocí SEM, výsledky jsou vyobrazeny na Obr. 26. Z uvedených výsledků je patrné, že v případě tištění vznikají filmy méně pravidelného uspořádání s nerovným povrchem.

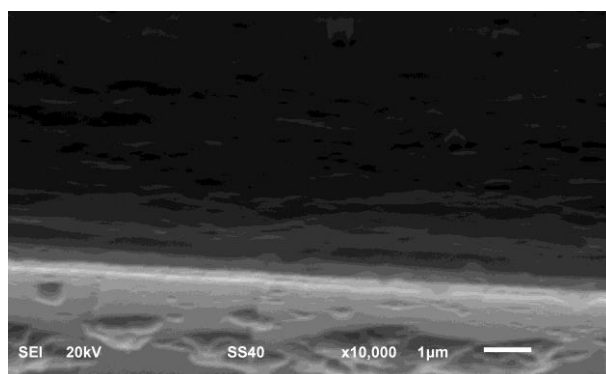


Obrázek 24. AFM snímek filmu ZnO připraveného metodou dip-coating o tloušťce 9 vrstev s analýzou profilu podle bílé čáry (spodní část obrázku).

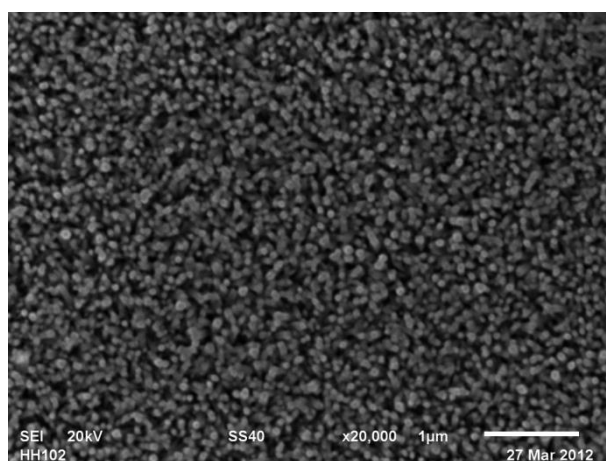


Obrázek 25. AFM snímek tištěného filmu ZnO o tloušťce 5 vrstev s analýzou profilu podle bílé čáry (spodní část obrázku).

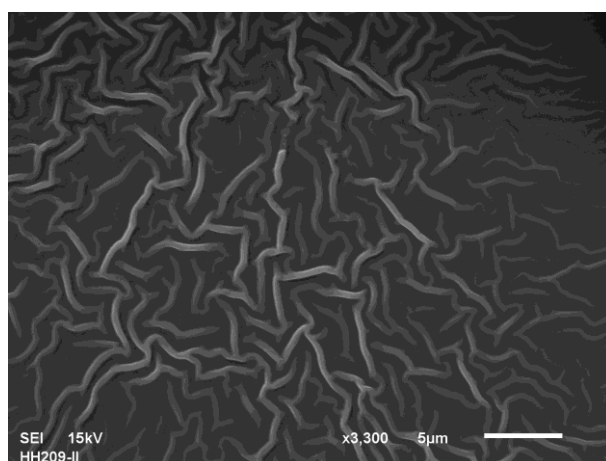
A



B



C

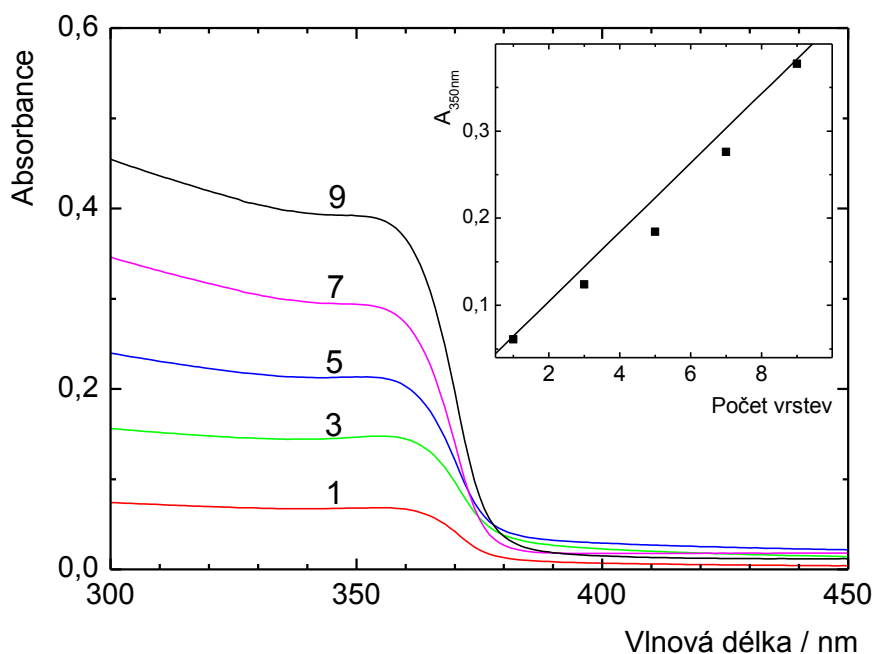


Obrázek 26. SEM snímky tištěného filmu ZnO o tloušťce 4 vrstev v lomu – A, filmu ZnO sloupcovité morfologie svrchu – B a filmu připraveného metodou sol-gel svrchu – C.

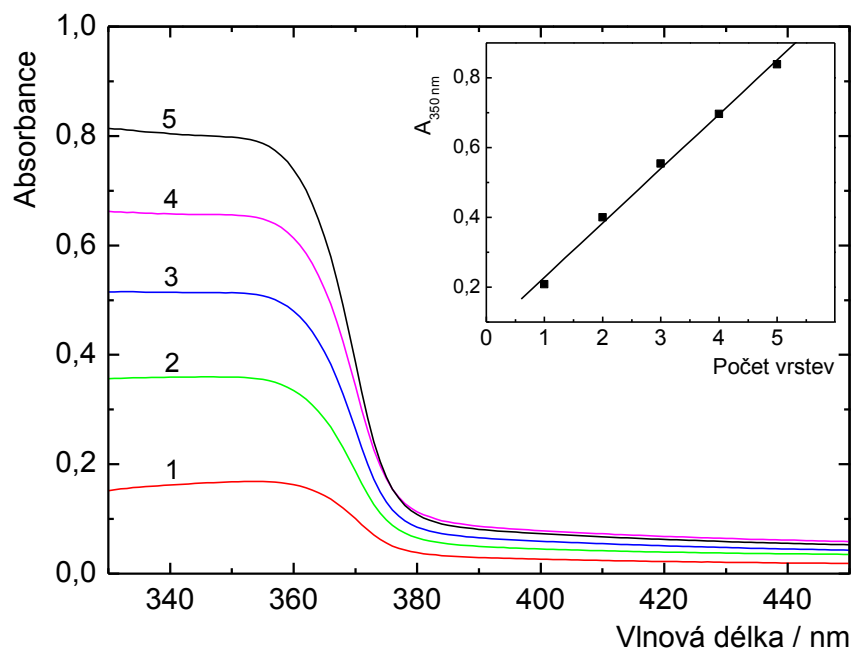
Struktura filmů sloupcovité morfologie byla potvrzena metodami práškové XRD a SEM. Na difraktogramu znázorněného na Obr. 20. je patrná jediná difrakce 002 , zatímco difrakce 100 a 101 jsou zcela potlačeny. Nanodestičky ve filmu jsou tedy přednostně orientovány ve směru $[001]$. Na SEM snímku (Obr. 26B) jsou vidět hexagonálních sloupce, jejichž stěny jsou tvořeny především nepolárními rovinami $\{100\}$ a $\{110\}$. Pouze horní stěna je tvořena rovinou $\{001\}$.

Metoda sol-gel vedla ke vzniku nanokrystalických částic seskládaných do vláknitého tvaru (viz snímek SEM mikroskopu, Obr. 26C). Malou velikost částic lze dokázat nepřítomností difrakcí charakteristických pro ZnO.

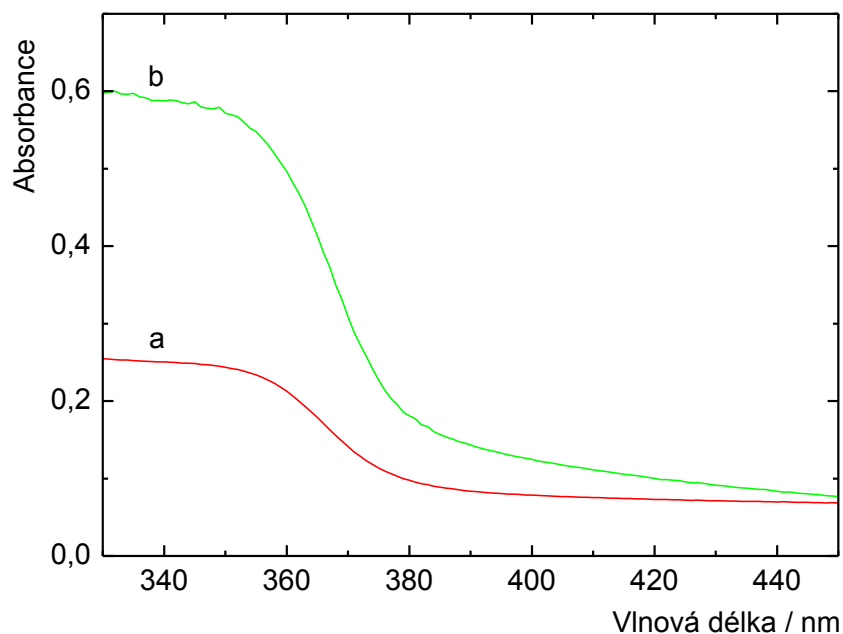
Charakteristickým prvkem absorpčních spekter filmů obsahujících ZnO (Obr. 27 – 29) je ostrá absorpční hrana v blízké UV oblasti. Absorpční spektra filmů připravených metodami dip-coating (Obr. 27) i inkjet printing (Obr. 28) vykazují lineární nárůst absorbance s počtem nanosených vrstev. Jelikož absorbance odpovídá množství deponovaného ZnO, je závislost množství nanoseného materiálu na počtu vrstev též lineární.



Obrázek 27. UV/vis absorpční spektra filmů připravených metodou dip-coating o tloušťce od 1 do 9 vrstev nanodestiček ZnO (vyjádřeno čísly nad křivkami). Vložený graf: Absorbance při 350 nm s rostoucím počtem vrstev ZnO.



Obrázek 28. UV/vis absorpční spektra tištěných filmů o tloušťce od 1 do 5 vrstev nanodestiček ZnO (vyjádřeno čísla nad křivkami). Vložený graf: Absorbance při 350 nm s rostoucím počtem vrstev ZnO.



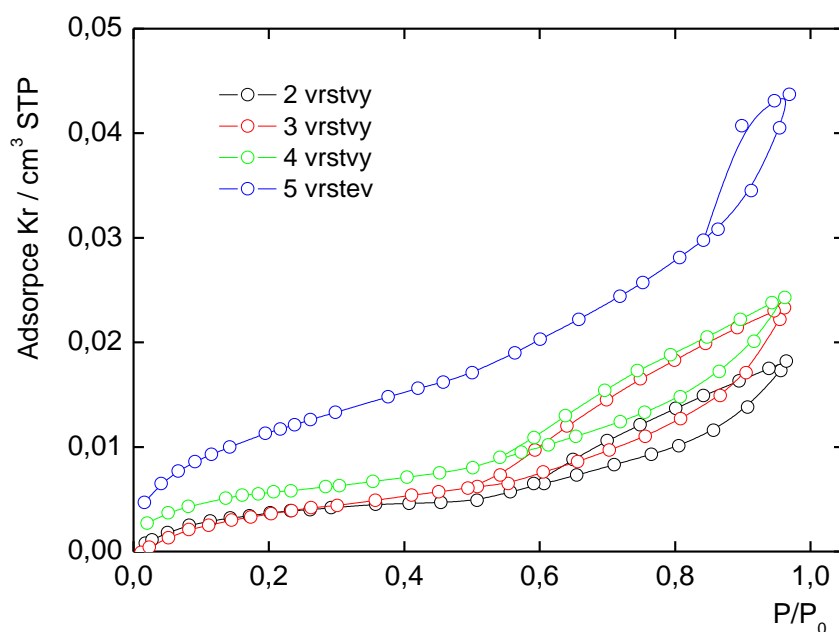
Obrázek 29. UV/vis absorpční spektra (a) filmů připravených metodou sol-gel a (b) filmů sloupcovité morfologie.

Texturní vlastnosti filmů ZnO byly studovány adsorpcí kryptonu při teplotě kapalného dusíku. Velikosti měrného povrchu filmů připravených metodou dip-coating byly pod detekčním limitem metody (několik desítek cm^2), což naznačuje, že jejich povrch se blíží geometrickému povrchu podložních sklíček. Oproti tomu, v případě tištěných filmů narůstá velikost povrchu s počtem natištěných vrstev, při 5 vrstvách dosahuje až $32 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-2}$ (Tab. 3). Hysterezní křivky adsorpčních izoterem (Obr. 30) pro tištěné filmy jsou úzké, což naznačuje přítomnost pórů o velikosti 2 – 10 nm. Vzhledem k tomu, že křivka při relativním tlaku 1 nelimituje k určité hodnotě, lze očekávat i přítomnost pórů větších než 10 nm. Odhad relativního objemu pórů byl uskutečněn na základě znalosti hodnot absorbance a tloušťky filmů pro porézní tištěné filmy a kompaktní, neporézní filmy připravené metodou dip-coating. Na základě tohoto předpokladu tvoří póry 60 – 70 % objemu tištěných filmů.

Tabulka 3. Morfologické, absorpční a fotokatalytické vlastnosti katalytických filmů ZnO.

Druh filmů	Počet vrstev	Tloušťka (nm)	SBET ^a ($\text{cm}^2 \text{ cm}^{-2}$)	A ₃₅₀ ^b	k ^c (min^{-1})
Dip-coating	1	~10	nd. ^d	0,061	0,0005
	3	~30	nd.	0,124	0,0012
	5	~50	nd.	0,184	0,0020
	7	70	nd.	0,276	0,0026
	9	85	nd.	0,377	0,0037
Inkjet printing	1	120	nd.	0,141	0,0017
	2	230	11	0,314	0,00273
	3	275	14	0,454	0,0034
	4	350	16	0,577	0,0040
	5	425	32	0,725	0,0055
Sol-gel	1	110	4	0,165	0,0012
Sloupcovité		120	nd.	0,435	0,0019

^a SBET je BET povrch vztážený na geometrický povrch filmu, ^b A₃₅₀ je absorbance při 350 nm po odečtení absorbance při 400 nm za účelem potlačení vlivu rozptylu světla, ^c k je rychlostní konstanta 1. řádu fotokatalytického rozkladu 4-chlorfenolu, ^d n.d. = není definováno.



Obrázek 30. Adsorpční izotermy Kr při cca 77 K na tištěných filmech. Geometrický povrch činil ve všech případech 17,5 cm².

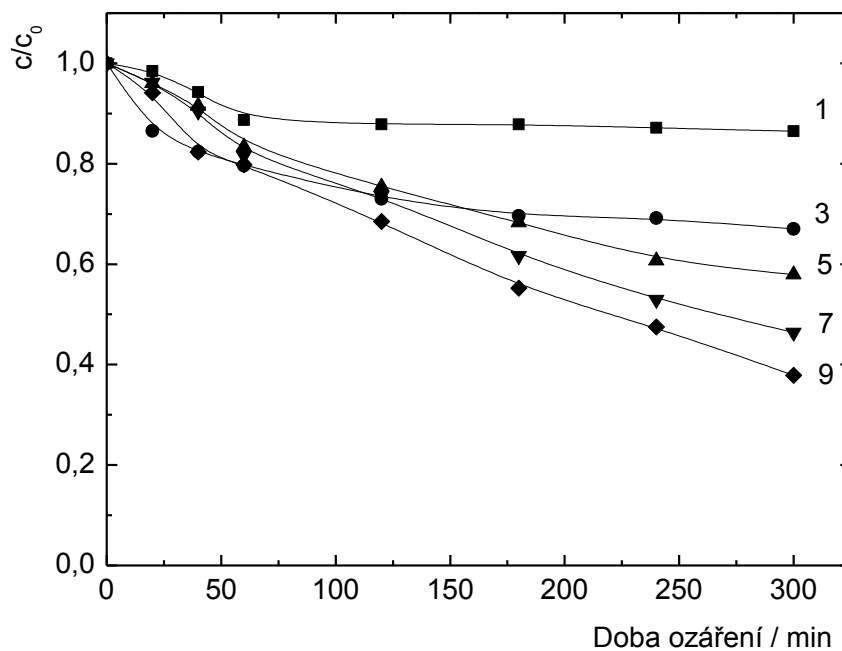
3.2.3. Fotokatalytické vlastnosti filmů ZnO

Pro testování fotokatalytické aktivity filmů založených na ZnO nanodestičkách byla vybrána reakce rozkladu 4-chlorfenolu, neboť tato látka vykazuje dostatečnou chemickou stabilitu, téměř nepodléhá fotolýze, málo se adsorbuje na povrch fotokatalyzátoru a může být stanovena běžnými analytickými metodami. 4-chlorfenol také představuje modelovou znečišťující látku ve vodě. Reakční mechanismus rozkladu 4-chlorfenolu zahrnuje 3 oddělené cesty – hydroxylaci, substituci a přímou oxidaci. Prvotními meziprodukty těchto reakcí jsou 4-chlorkatechol, hydrochinon a nearomatické sloučeniny [46]. Z literatury, vyplývá, že koncentrace aromatických meziproductů jsou velmi nízké na to, aby mohly být použity ke sledování průběhu reakce. Proto byl sledován úbytek 4-chlorfenolu v čase [47]. Experimentální údaje byly aproximovány kinetikou 1. řádu. Pro porovnání fotokatalytické aktivity jednotlivých filmů byly také vypočteny rychlostní konstanty úbytku 4-chlorfenolu v čase. Získané hodnoty rychlostních konstant byly následně korelovány s parametry filmů – tloušťkou, absorbancí a v některých případech i velikostí povrchu (Tab. 3).

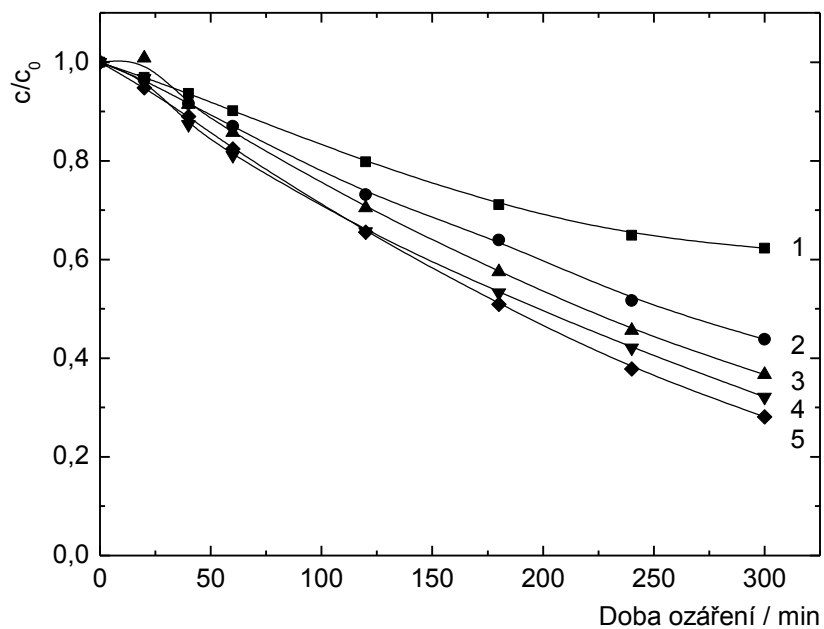
Obr. 31 – 33 znázorňují kinetické křivky rozkladu 4-chlorfenolu různými filmy. Rychlost reakce katalyzovaná filmy, které byly připraveny metodou dip-coating (Obr. 31) a inkjet printing (Obr. 32) narůstá s počtem nanosených vrstev nanodestiček ZnO. Každá ze zobrazených křivek byla získána zprůměrováním výsledků dvou nezávislých experimentů. Ve všech případech byly výsledky reprodukovatelné a hodnoty rychlostních konstant se od sebe nelišily více než o 8 %.

Pro lepší srovnání filmů založených na ZnO nanodestičkách byly fotokatalytické aktivity porovnány s ZnO filmy o běžných morfologiích (nanosloupce a filmy připravené metodou sol-gel). Na Obr. 30 jsou porovnány křivky pořízené pro různé druhy filmů.

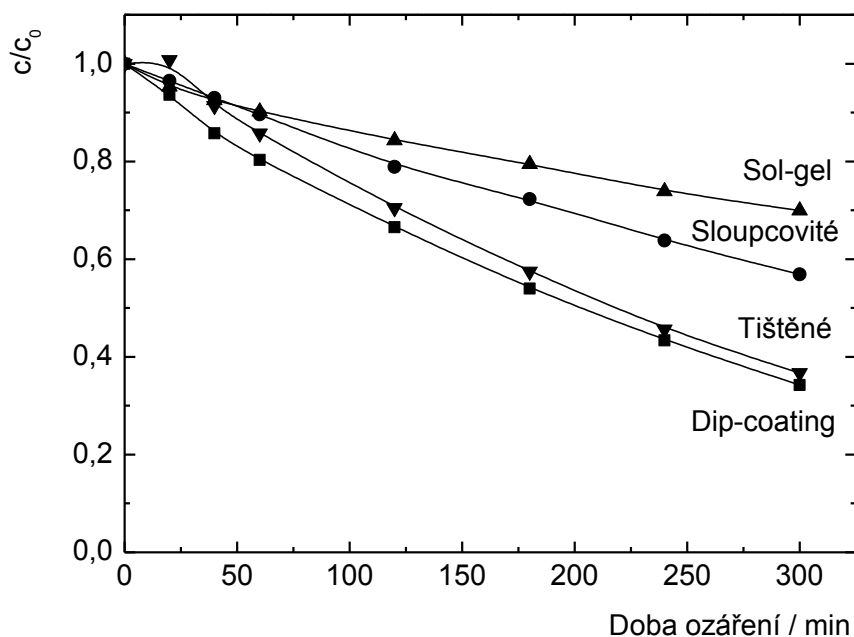
Obr. 34 znázorňuje závislost velikosti vypočtených rychlostních konstant pro různé druhy filmů na absorbanci (a tedy i na množství nanoseného ZnO). U filmů připravených metodami dip-coating a inkjet printing závislost fotokatalytické aktivity na absorbanci je téměř lineární, což ukazuje na dobrý přenos excitované energie na povrch fotokatalyzátoru. Závislost je v souladu s výsledky obdobného experimentu provedeného s TiO₂. Z porovnání filmů různých morfologií je patrné, že filmy obsahující nanodestičky ZnO vykazují lepší aktivitu než filmy srovnávaných morfologií o obdobné absorbanci; tj. rychlostní konstanty jsou 1,5 – 1,7x vyšší. Toto pozorování dokazuje výrazný vliv povrchu polárních rovin na fotokatalytickou aktivitu částic ZnO. Naopak porozita filmů má pouze malý vliv na rychlostní konstanty. Při srovnání filmů založených na ZnO nanočásticích s filmy TiO₂ (dip-coating, 4 vrstvy) s obdobnou absorbancí Rychlostní konstanty filmů obsahujících nanodestičky ZnO (inkjet printing, 2 vrstvy) jsou zároveň 1,8x vyšší než filmy TiO₂ [47].



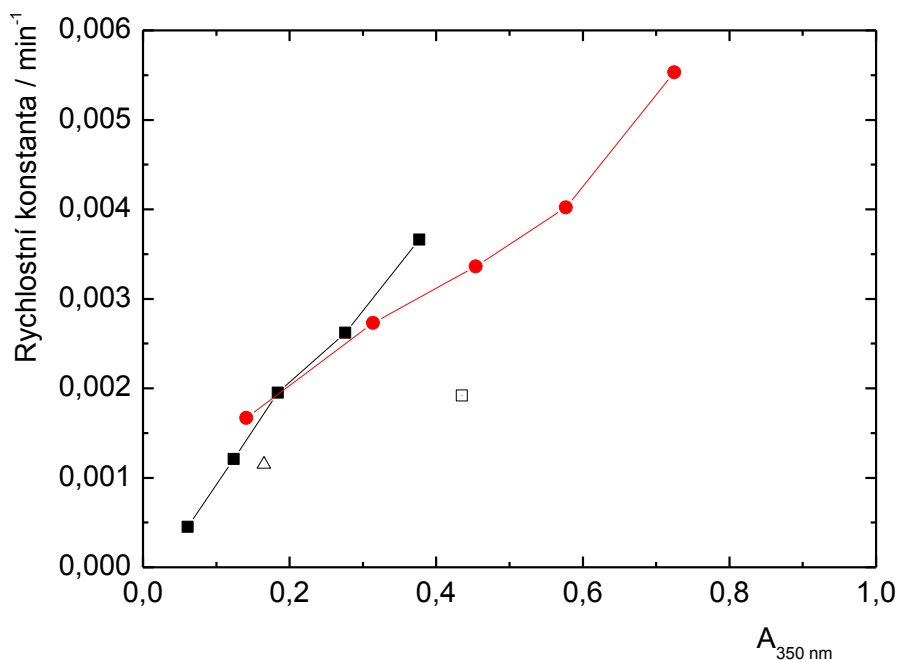
Obrázek 31. Fotokatalytická degradace 4-chlorfenolu na filmech ZnO připravených metodou dip-coating (od 1 do 9 vrstev, počet je vyjádřen čísly v grafu). Každá kinetická křivka je průměrem dvou nezávislých experimentů.



Obrázek 32. Fotokatalytická degradace 4-chlorenolu na tištěných filmech ZnO (počet vrstev je vyjádřen čísly v grafu). Každá kinetická křivka je průměrem dvou nezávislých experimentů.

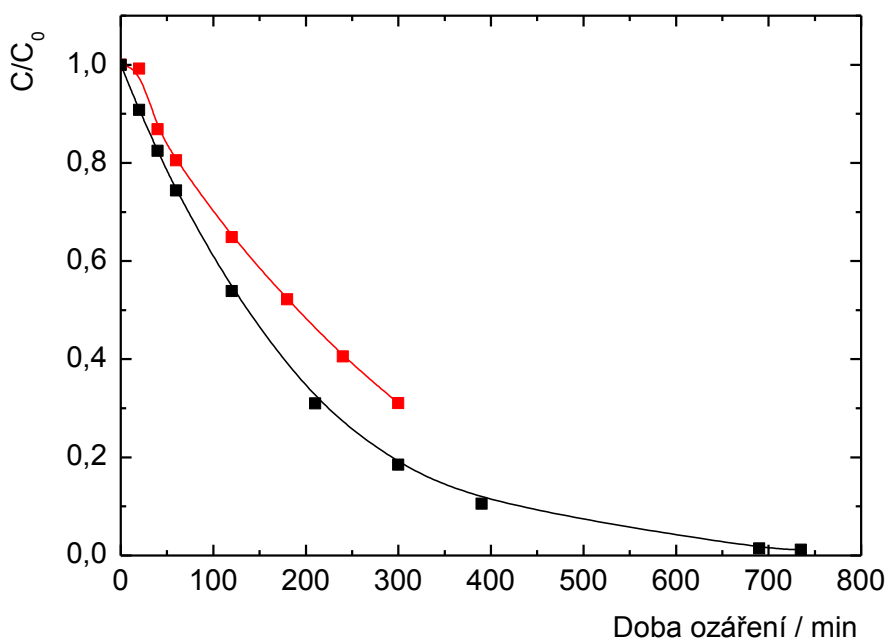


Obrázek 33. Vliv morfologie ZnO na fotokatalytickou degradaci 4-chlorfenolu. Filmy připravené metodou sol-gel (▲), filmy sloupcovité morfologie (●), filmy připravené metodou dip-coating (9 vrstev) (■), a tištěné filmy (3 vrstvy) (▼). Filmy byly ozařovány zářením o vlnové délce 365 nm. Každá kinetická křivka je průměrem dvou nezávislých experimentů.

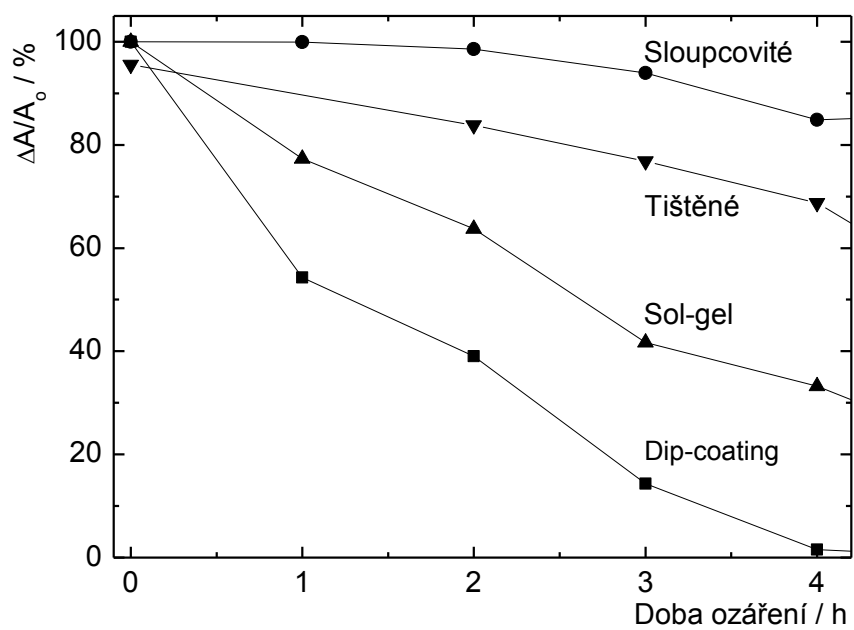


Obrázek 34. Závislost rychlostní konstanty na absorbanci při 350 nm pro filmy připravené metodou dip-coating (■), tištěné filmy (●), filmy sloupcovité morfologie (□), a filmy připraven metodou sol-gel (Δ).

Běžnou nevýhodou použití ZnO pro fotokatalytické aplikace je jeho nižší stabilita ve srovnání s TiO₂. Při studované reakci vzniká jako jeden z vedlejších produktů kyselina chlorovodíková, která může způsobit rozpouštění ZnO. Navíc ZnO podléhá fotokorozi a může se rozpouštět [48]. Stabilita katalytických filmů ZnO byla prověřována jejich opakovaným použitím při fotokatalytických experimentech. Nejstabilnějšími se ukázaly být tištěné filmy, které při druhém použití vykazovaly dokonce mírný nárůst fotokatalytické aktivity (Obr. 35). Provedený experiment zároveň prokázal, že k rozkladu veškerého 4-chlorfenolu v roztoku dochází zhruba po 11 – 12 hodinách. Naopak nejméně stabilní jsou filmy připravené metodami sol-gel a dip-coating, jež vykazovaly při druhém použití podstatně nižší aktivitu. Pro lepší porozumění byl úbytek ZnO během fotokatalytických experimentů sledován spektrofotometricky (Obr. 36). Z vynesných křivek je patrné, že filmy připravené metodami sol-gel a dip-coating ztrácí většinu naneseného ZnO již během prvního použití. Na druhou stranu tištěné filmy vykazují mnohem vyšší stabilitu. Toto pozorování je v souladu s výsledky opakovaných fotokatalytických experimentů. Sledováním pH reakčních směsí během fotokatalytických experimentů nebyl pozorován pokles pH a proto pravděpodobně dochází k rozpouštění ZnO fotokorozí.



Obrázek 35. Opakovaný fotokatalytický experiment s tištěným filmem o 5 vrstvách; první použití (■), druhé použití (■).



Obrázek 36. Pokles absorbance ZnO při 350 nm (v %) během fotokatalytického experimentu pro filmy připravené metodou sol-gel (▲), filmy sloupcovité morfologie (●), filmy připravené metodou dip-coating (9 vrstev) (■), a tištěné filmy (2 vrstvy) (▼).

4. Shrnutí

V rámci diplomové práce byly podrobně studovány struktury vrstevnatého hydroxidu zinečnatého interkalovaného dodecylsulfátovými anionty (LZH-DS(ex)) a jeho modifikací připravených působením methanolu na výchozí materiál (LZH-DS(s) a LZH-DS(ss)). Zjistili jsme, že organická rozpouštědla mají výrazný vliv na strukturu mezivrstevného prostoru a hydroxidových vrstev. Na základě experimentálních údajů byly vytvořeny modely vyskytujících se modifikací materiálu, jejichž oprávněnost byla ověřena korelací teoretických výpočtů s experimentálními údaji. Teplotní změny práškové XRD byly interpretovány jako interstratifikace interkalovaných DS aniontů. Interstratifikace byla u vrstevnatých hydroxidů doposud pozorována v materiálech interkalovaných malými aromatickými molekulami při změně teploty [43], v materiálech interkalovaných malými anorganickými anionty při postupné hydrataci [49] nebo *in situ* při iontové výměně [50]. V našem případě se jedná o první pozorovaný případ interstratifikace u vrstevnatých hydroxidů interkalovaných anionty s alifatickým řetězcem.

Byly připraveny transparentní filmy složené z nanodestiček ZnO charakteristických velkým povrchem polárních rovin {001}. Byla stanovena jejich fotokatalytická aktivita pro rozklad 4-chlorfenolu. Filmy byly připraveny dvěma různými depozičními metodami – dip-coating a inkjet printing. Fotokatalytické aktivity filmů obsahujících nanodestičky ZnO byly srovnány s běžnými morfologiemi ZnO – sloupcovitými nanočásticemi a filmy připravenými metodou sol-gel. Rychlostní konstanty rozkladu 4-chlorfenolu pro filmy obsahující nanodestičky byly 1,5 – 1,7 x vyšší než pro běžné morfologie. Porozita a fotostabilita filmů byla ovlivněna použitou metodou přípravy; při obou použitých metodách bylo dosaženo podobné fotokatalytické aktivity.

Struktura hydroxidových vrstev popisovaných modifikací LZH-DS je dále studována metodou PDF (pair distribution function, metoda práškové XRD poskytující informace o vzdálenostech atomů) ve spolupráci s pracovištěm Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. Metoda přinese nové informace o struktuře hydroxidových vrstev. Nyní se hledá korelace mezi experimentálními daty a teoretickými modely.

Fotokatalytické vlastnosti filmů ZnO byly publikovány v odborném tisku [51] a výsledky studia struktury LZH-DS jsou k publikaci připravovány.

5. Použitá literatura

-
- ¹ Layered Double Hydroxides, ed. X.Duan, D.G. Evans, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**.
- ² A. F. Abdul Latip, M. Z. Hussein, J. Stanslas, W. C. Choon, R. Adnan, *Chem. Cent. J.* **2013**, 7, 119.
- ³ R. Marangoni, L.P. Ramos, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330, 303.
- ⁴ G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1031.
- ⁵ Y.-S. Yoon, B.-I. Lee, K.S. Lee, G.H. Im, S.-H. Byeon, J.H. Lee, I.S. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3375.
- ⁶ J. Demel, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 32, 5154.
- ⁷ N. Iyi, Y. Ebina, T. Sasaki, *Langmuir* **2008**, 24, 5591.
- ⁸ J. Miao, M. Xue, H. Itoh, Q. Feng, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 474.
- ⁹ M. Jiříčková, J. Demel, P. Kubát, J. Hostomský, F. Kovanda, K. Lang, *J. Phys. Chem C* **2011**, 115, 21700.
- ¹⁰ M. Shao, J. Han, W. Shi, M. Wei, X. Duan, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1077.
- ¹¹ S. O'Leary, D. O'Hare, G. Seeley, *Chem. Commun.* **2002**, 1506.
- ¹² Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4124.
- ¹³ M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *Chem. Commun.* **2000**, 91.
- ¹⁴ T. Hibino, W. Jones, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1321.
- ¹⁵ L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4386.
- ¹⁶ E. Gardner, K. M. Huntoon, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1263.
- ¹⁷ T. Hibino, M. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 653.
- ¹⁸ S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14038.
- ¹⁹ C. Nethravathi, G. Harichandran, C. Shivakumara, N. Ravishankar, M. Rajamathi, *J. Col. Int. Sci.* **2005**, 288, 629.
- ²⁰ B. Schneiderová, J. Demel, J. Pleštil, P. Janda, J. Bohuslav, D. Ihiawakrim, O. Ersen, G. Rogez, K. Lang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11429.
- ²¹ J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementová, K. Lang, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 360, 532.
- ²² Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 3634.
- ²³ F. C. Meunier *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 4053.
- ²⁴ U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 507.

-
- ²⁵ H. Saarenpää, E. Sariola-Leikas, A. P. Perros, J. M. Kontio, A. Efimov, H. Hayashi, H. Lipsanen, H. Imahori, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2336.
- ²⁶ K.-F. Lin, H.-S. Cheng, H.-Ch. Hsu, L.-J. Lin, W.-F. Hsieh, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 208.
- ²⁷ Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, *J. Nanomater.* **2012**, 624520.
- ²⁸ J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementová, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24702.
- ²⁹ K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 8269.
- ³⁰ S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 560.
- ³¹ S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 65.
- ³² G. M. L. Messina, C. Satriano, G. Marletta, *Chem. Commun.* **2008**, *40*, 5031.
- ³³ E. F. Keskenler, S. Doğan, B. Diyarbakır, S. Duman, B. Gürbulak, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *60*, 66.
- ³⁴ N. Huang, M. W. Zhu, L. J. Gao, J. Gong, C. Sun, X. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6026.
- ³⁵ M. Černá, M. Veselý, P. Dzik, *Catal. Today* **2011**, *161*, 97.
- ³⁶ T. M. Wang, M. A. Roberts, I. A. Kinloch, B. Derby, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 315304.
- ³⁷ F. Torrisi, T. Hasan, W. P. Wu, Z. P. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G. W. Hsieh, S. J. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. P. Chu, A. C. Ferrari, *Nano* **2012**, *6*, 2992.
- ³⁸ J. T. Delaney, P. J. Smith, U. S. Schubert, *Soft Mater.* **2009**, *5*, 4866.
- ³⁹ B. Guillotin, F. Guillemot, *Trends Biotechnol.* **2011**, *29*, 183.
- ⁴⁰ B. Ballarin, A. Fraleoni-Morgera, D. Frascaro, S. Marazzita, C. Piana, L. Setti, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 201.
- ⁴¹ P. Dzik, M. Morozová, P. Klusoň, M. Veselý, *Sens. Actuators, B* **2011**, *160*, 371.
- ⁴² Databáze JCPDS PDF-2, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, vydání 54, 2004.
- ⁴³ F. Kooli, I. C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1969.
- ⁴⁴ G. Piedra, J. J. Fitzgerald, C. F. Ridenour, G. E. Maciel, *Langmuir* **1996**, *12*, 1958.
- ⁴⁵ P. Kovář, M. Pospíšil, E. Káfuňková, K. Lang, F. Kovanda, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 223.
- ⁴⁶ X. Li, J. W. Cubbage, T. A. Tetzlaff, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8509.

-
- ⁴⁷ J. Rathouský, V. Kalousek, M. Kolář, J. Jirkovský, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 419.
- ⁴⁸ B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, A. Banumathi, V. Murugesan, *J. Hazard. Mater.* **2002**, *B89*, 303.
- ⁴⁹ N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35*, 218.
- ⁵⁰ A. M. Fogg, J. S. Dunn, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 356.
- ⁵¹ J. Hynek, V. Kalousek, R. Žouželka, P. Bezdička, P. Dzik, J. Rathouský, J. Demel, K. Lang, *Langmuir* **2014**, *30*, 380.